

**Zur Reaktivität der zwitterionischen Zwischenstufen bei
2+2-Cycloadditionen der Polycyanäthylene**

Reinhard Schug

1976

ZUR REAKTIVITÄT DER ZWITTERIONISCHEN ZWISCHENSTUFEN BEI
2+2-CYCLOADDITIONEN DER POLYCYANÄTHYLENE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Reinhard Schug
aus Eger

1976



1. Berichterstatter:	Prof. Dr. R. Huisgen
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Binsch
Tag der mündlichen Prüfung:	13.5.1976

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von April 1971 bis November 1974 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich aufrichtig für die mir erwiesene Unterstützung, für die großzügige persönliche Förderung und das rege Interesse an dieser Arbeit, das mir stets Ansporn war.

Zahlreichen Damen und Herren des Instituts möchte ich an dieser Stelle danken:

Frau S. Voß führte mit Geschick den Großteil der Umsetzungen des 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexens aus. Auf Herrn H. Huber und seine Mitarbeiter war stets Verlaß, wenn es um die Bewältigung von Problemen an physikalischen Geräten ging. Herr H. Schulz und Frau M. Schwarz fertigten rasch und präzise die Mikroanalysen an. Die Herren H. Seltzer und W. Becker arbeiteten im Rahmen ihres Forschungspraktikums mit Fleiß, Geschick und Erfolg am experimentellen Programm mit.

Besonders danken möchte ich Fräulein L. Steinmayer, die mit grossem Eifer an der graphischen Gestaltung dieser Arbeit tätig war und viele Stunden ihrer Freizeit dafür opferte.

Nicht vergessen seien die Kollegen im Arbeitskreis. Sie schufen eine Atmosphäre, in der ein angenehmes Arbeiten möglich war.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. <u>Einführung</u>	1
1. 2+2-Cycloadditionen	1
2. Mögliche Reaktionsmechanismen	3
3. Der konzertierte Reaktionsablauf und die Woodward-Hoffmann-Regeln	4
4. Zweistufenmechanismen	5
a. Zwischenstufen	5
b. Das 1,4-Biradikal - Zwischenstufe oder "Twixtyl"?	5
c. Der 1,4-Dipol: Stabilisierung, Konformation und Reaktivität	7
d. Sind 1,4-Zwitterion und -Biradikal prinzipiell verschieden?	10
5. Mechanistische Kriterien der Polycyanäthylen-Cycloaddition	10
a. Stereochemische Untersuchungen	10
b. Einfluß der Lösungsmittelpolarität	11
c. Kinetik und strukturelle Variation	13
d. Aktivierungsparameter	13
e. Nachweis von Zwischenstufen	14
6. Die Rolle von EDA-Komplexen bei Cycloadditionen	15
B. <u>Darstellung und Eigenschaften der Reaktanten</u>	16
1. Enoläther	16
a. Synthese	16
b. Zur Hydrolyse der Enoläther	17
2. Polycyanäthylene - Synthese und Eigenschaften	19

C. <u>Cycloaddukte von Polycyanäthylenen und Enoläthern</u>	20
1. Tetracyanäthylen	20
2. 1,1-Dicyanäthylen	21
3. Tricyanäthylen	26
a. Isomeriemöglichkeiten	26
b. Synthese von Addukten, Trennung der Isomeren	27
c. NMR-Spektren und Konfiguration der Addukte	29
d. 2:1-Addukt aus Tricyanäthylen und trans-Anethol	39
D. <u>Beiträge zum stereochemischen Ablauf der 2+2-Cycloaddition</u>	41
E. <u>Geschwindigkeitsvergleich der Polycyanäthylene bei der Cycloaddition an 1-Methoxy-isobuten</u>	43
1. Meßmethoden	43
a. Photometrische Messung	43
b. NMR-Messung	44
2. Bruttokonstante und Partitionskoeffizient	45
3. Ergebnisse und Diskussion	46
F. <u>Polycyanoolefine und 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen</u>	52
a. Reaktion von 3-Methylen-cyclohexen-Derivaten mit TCNE	52
b. Reaktion von Tri- und 1,1-Dicyanäthylen mit 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen	54
c. Kinetik der Reaktion von Polycyanäthylenen mit 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen	58

G. <u>Abfangreaktion des 1,4-Dipols mit Alkoholen</u>	61
1. 1:1:1-Addukte der drei Komponenten	61
a. Darstellung, Reinigung und Stabilität	62
b. Spektroskopische Eigenschaften und Struktur	64
c. Chemische Eigenschaften	71
2. Wird mit Alkohol eine Zwischenstufe der Cycloaddition abgefangen?	74
3. Die Konkurrenz zwischen Acetal- und Cyclobutan-Bildung in Alkoholen	77
a. Kinetisch determinierte Cyclobutan-Bildung	78
b. Diskussion	80
4. Ringöffnung von Polycyan-cyclobutanen in Alkoholen	83
a. Alternative Mechanismen	83
b. Kinetik der Alkoholyse	84
c. Enoläther-Austausch bei der Alkoholyse	90
5. Die Stereochemie der Abfangreaktion und die Konformation des 1,4-Dipols	92
a. Bildung diastereomerer Acetale	92
b. Wie reagiert das Zwitterion mit Alkohol? Röntgenstrukturanalyse eines optisch aktiven Acetals	96
c. Die Konformation des 1,4-Dipols	101
H. <u>Abfangen des 1,4-Dipols durch Addition an Heteromehrfachbindungen</u>	105
1. 1,4-Dipolare Cycloadditionen	105
2. Kinetisch determinierte Abfangreaktionen	106
3. Isolierung und Struktur der sechsgliedrigen Heterocyclen	107

IV

I. <u>Die Rolle des EDA-Komplexes bei Cycloadditionen der Polycyanäthylene; Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante</u>	116
1. Die Abhängigkeit der Cycloadditions-Konstante von der molaren Konzentration des Dihydropyrans in verschiedenen Solventien	118
2. Korrelation von $\log k_2$ mit dem Solvensparameter E_T	121
J. <u>2+2-Cycloadditionen vom Standpunkt der Orbitalsymmetrie</u>	123
1. Konzertiertheit und 1,4-Wechselwirkung im Zwitterion	124
2. Through-Bond-Wechselwirkung	127
3. 2+2-Cycloaddition - konzertiert und stufenweise	129
<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	135
K. <u>Physikalische Messungen und Methoden</u>	135
L. <u>Darstellung und Reinigung von Ausgangsmaterialien</u>	136
1. Lösungsmittel	136
2. Enoläther	136
3. 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen	139
4. Polycyanäthylene	140
5. Tetracycyclobutan-Derivate	144
M. <u>Neue Additionen von Polycyanäthylenen</u>	144
1. Tetracyanäthylen	144
2. 1,1-Dicyanäthylen	145
3. Tricyanäthylen	150

N.	<u>Reaktionen von 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen mit Polycyanoolefinen</u>	156
1.	1,1-Dicyanäthylen - 1:1- und 2:1-Addukt	156
2.	Tricyanäthylen	159
3.	Tetracyanäthylen	159
O.	<u>1:1:1-Addukte von Enoläthern mit Polycyanäthylenen und Alkoholen</u>	160
1.	Darstellung und Reinigung	160
a.	Tetracyanäthylen	160
b.	1,1-Dicyanäthylen	169
2.	Chemische Eigenschaften	170
a.	Acidität	170
b.	Acetalreaktionen	170
c.	Fragmentierung zu 1,1,2-Tricyan-3-methyl-2-buten	172
3.	Die Konkurrenz zwischen Cyclobutan- und Acetalbildung	173
4.	Enoläther-Austausch bei der Cyclobutan-Alkoholyse	173
P.	<u>Stereochemische Untersuchungen</u>	174
1.	Reinheit der Ausgangsverbindungen	174
a.	Enoläther	174
b.	Cyclobutan-Derivate	174
c.	Malein- und Fumarsäuredinitril	175
2.	Temperaturabhängigkeit der Tetracyanäthylen-Cycloaddition an Enoläther	175

3. Abfangreaktion des Zwitterions aus den Reaktanten TCNE und Enoläther mit Alkoholen	175
4. Sterischer Verlauf der Cyclobutan-Alkoholyse	176
5. Addition von Malein- und Fumarsäuredinitril an Tetramethoxyäthylen	177
a. Fumarsäuredinitril	177
b. Maleinsäuredinitril	177
Q. <u>1,4-Dipolare Cycloadditionen an Heteromehrfach-</u> <u>bindungen</u>	178
R. <u>Kinetische Messungen</u>	184
1. Photometrische bzw. UV-Messung der Cycloadditionen von Polycyanäthylenen	184
a. Auswertung	186
b. Beispiele kinetischer Messungen	187
2. NMR-Messung der Additionen des 1,1-Dicyanäthylens	193
a. 1,1-Dicyanäthylen + 1-Methoxy-isobuten in Ben- zol bei 25°C	193
b. 1,1-Dicyanäthylen + 3-Äthyliden-1-methyl-cyclo- hexen in Benzol bei 25°C	197
3. NMR-Messung der Cyclobutan-Alkoholyse	200
a. Beispiel einer kinetischen Messung im Proben- zieh-Verfahren	200
b. Auswertung	201
4. Ergebnisse	204
ZUSAMMENFASSUNG	209
LITERATURVERZEICHNIS	213

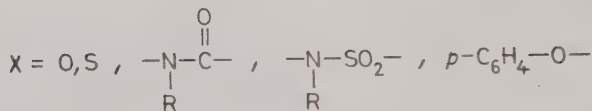
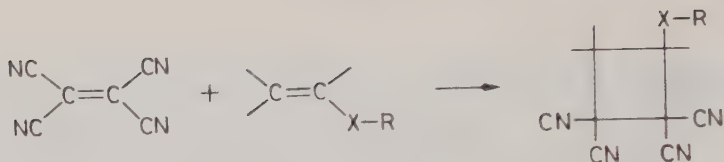
A. Einführung

1. 2+2-Cycloadditionen

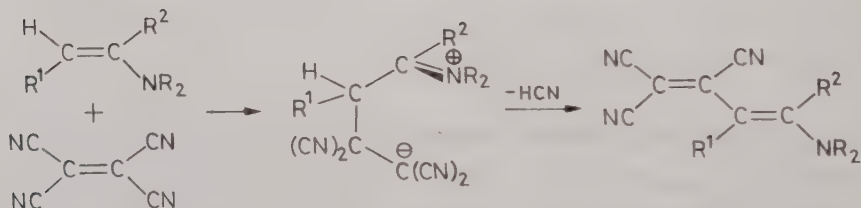
2+2-Cycloadditionen ^{1,2} sind seit Ende des vergangenen Jahrhunderts bekannt. Nach einer Zeit der Blüte um die Jahrhundertwende ³, standen sie später lange im Schatten der 4+2-Cycloaddition. Cyclobutan-Strukturen, zunächst allgemein akzeptiert, wurden verworfen oder doch zumindest mit Skepsis betrachtet ⁴. In den letzten zwei Jahrzehnten fand die 2+2-Cycloaddition steigende Aufmerksamkeit. Heute stellt sie wohl das wichtigste Syntheseprinzip für viergliedrige Ringe dar ⁵.

Nicht-aktivierte Olefine lassen sich meist nur photochemisch oder katalytisch zur Reaktion bringen. Aktiviert man das Doppelbindungssystem durch Konjugation, geeignete Substitution oder Ringspannungseffekte, so wird die rein thermische Reaktion möglich. Bis zum Jahre 1960 waren an thermischen 2+2-Cycloadditionen vor allem diejenigen von Ketenen, Allenen ³ und Polyhalogenolefinen bekannt ⁶.

Mit dem Tetracyanäthylen (TCNE) ⁷ wurde 1957 im Laboratorium der Du Pont de Nemours Co. eine Verbindung entdeckt, welche sich nicht nur als außerordentlich aktives Dienophil ^{8,9,10} erwies, sondern auch rasch mit elektronenreichen isolierten Doppelbindungen reagierte. Als Additionspartner erwiesen sich Enoläther, Vinylsulfide, N-Vinyl-amide und p-Alkoxystryrole als geeignet, welche mit TCNE Cyclobutan-Derivate ergaben ¹¹.



Mit den stark nucleophilen Enaminen wurden bei -40° stabile 1,4-Dipole erhalten ^{12,13}; bei Raumtemperatur gingen diese unter Blausäure-Abspaltung in Tricyanvinylierungs-Produkte über.



1,3-Diene, deren Substitution die cisoide Konformation erschwert, lieferten mit TCNE Cyclobutane und Diels-Alder-Addukte in solvens-abhängigen Verhältnissen nebeneinander ^{14,15}, trans-fixierte konjugierte Doppelbindungen ergaben Vierringe, gelegentlich auch En-Reaktions-Produkte ¹⁶ (vgl. Kap. D).

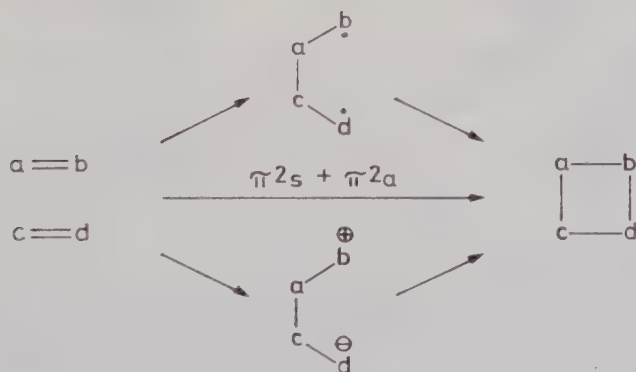
Schon bald wurde erkannt, daß neben dem Tetracyanäthylen auch Tricyanäthylen ¹⁷, Chlor-tricyanäthylen ¹⁷, Hexafluor-2,3-dicyan-2-buten ¹⁸ und 1,1-Bis-trifluormethyl-2,2-dicyan-äthylen ¹⁹ unter milden Bedingungen zur 2+2-Cycloaddition befähigt sind. Malein- und Fumarsäuredinitril reagieren dagegen nur unter verschärften Bedingungen (100°C , 4 d) mit dem sehr elektronenreichen Tetramethoxyäthylen zum Cyclobutan-Abkömmling ²⁰.

Zu Vierringen führende Cycloadditionen des 1,1-Dicyanäthylens waren bisher nicht bekannt und werden in dieser Arbeit beschrieben.

2. Mögliche Reaktionsmechanismen

Neben präparativen Interessen waren es zunehmend mechanistische Aspekte, welche zu einer Vielzahl von Arbeiten auf dem Gebiet der 2+2-Cycloadditionen führten. Welche mechanistischen Möglichkeiten sind denkbar?

Schema 1. Reaktionsmechanismen der thermischen 2+2-Cycloaddition



Dem einstufig konzertierten Reaktionsablauf, welcher nach den Woodward-Hoffmann-Regeln nur als $\pi^2_s + \pi^2_a$ -Mechanismus ablaufen kann, stehen Zweistufenprozesse über 1,4-Biradikal und über 1,4-Dipol gegenüber.

3. Der konzertierte Reaktionsablauf und die Woodward-Hoffmann-Regeln

In der ursprünglichen Fassung der "Regeln zur Erhaltung der Orbitalsymmetrie" des Jahres 1965 waren thermische konzertierte 2+2-Cycloadditionen generell verboten.²¹ 1969 wurde das Verbot dahingehend gelockert, daß nun nur noch der Prozeß ($\pi 2_s + \pi 2_s$) mit suprafacial-suprafacialer Annäherung der Komponenten verboten, der suprafacial-antarafacial ablaufende Prozeß ($\pi 2_s + \pi 2_a$) dagegen erlaubt war²².



Abb. 1. Der $\pi 2_s + \pi 2_a$ Additionsmechanismus

Der in Abb. 1 dargestellte Mechanismus ist selten, da die zur Reaktion notwendigen Gerüstbewegungen nur bei sterisch wenig anspruchsvollen Systemen möglich sind. In der Addition von Ketenen an Enoläther ist er experimentell jedoch gut gesichert²³.

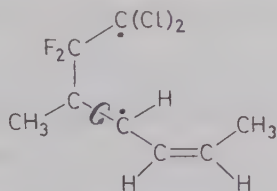
4. Zweistufenmechanismen

a. Zwischenstufen

Die Mehrzahl der thermischen 2+2-Cycloadditionen läuft nach einem Zweistufenmechanismus ab. Auftretende Zwischenstufen, Biradikale oder Dipole, erscheinen als Delle im Energieprofil. Für eine Zwischenstufe wird eine Lebensdauer von mindestens 10^{-12} Sekunden gefordert; die Delle im Energieprofil muß größer sein als der Energiebetrag der Nullpunktschwingung $1/2 h\nu$.

b. Das 1,4-Biradikal - Zwischenstufe oder "Twixtyl"?

Polyhalogenolefine wählen in ihren 2+2-Cycloadditionen den Weg über 1,4-Biradikale, da Halogenatome, vor allem Chlor, Radikalzentren gut zu stabilisieren vermögen. Solche Cycloadditionen über Biradikale wurden vor allem von BARTLETT und seiner Schule intensiv bearbeitet ²⁴. Der indirekte Nachweis der Zwischenstufe gründet sich vornehmlich auf die zum Teil erhebliche Durchbrechung der Stereospezifität ^{24,25}. Rotation um die C-C-Bindung des intermediären Biradikals - das unten abgebildete entsteht bei der Addition von 1,1-Dichlor-2,2-difluor-äthylen an cis,cis-Hexa-2,4-dien ²⁴ - führt zum Konfigurationsverlust; die Konfiguration in der Seitenkette bleibt erhalten.



Ist das Biradikal, ein Tetramethylen, eine Zwischenstufe im oben genannten Sinn, d.h. mit einer Delle im Energieprofil zu beschreiben? Nach einer Extended Hückel-Rechnung (EH) von HOFFMANN, SWAMINATHAN, ODELL und GLEITER²⁶ soll sich das Tetramethylen auf einer flachen Hyperfläche ohne echte Minima bewegen, im Durchschnitt 10^{-12} Sekunden lang. Damit soll die "twixtyl" genannte Spezies alle experimentellen Charakteristika einer echten Zwischenstufe erhalten.

Neuere, wesentlich aufwendigere ab initio-Berechnungen von SEGAL²⁷ ergaben allerdings für das Tetramethylen doch eine Energiemulde. SEGAL fand auf der Potentialhyperfläche zwei Minima, einer gauche- und einer trans-Konformation des Tetramethylens entsprechend, wobei sich letztere um 1.06 kcal stabiler erwies. Von der gauche-Konformation ausgehend, wurde die Dissoziationsbarriere zu 3.6 kcal, die Cyclisierungs-Barriere zu ≥ 2 kcal berechnet. Die von HOFFMANN nicht gefundene Cyclisierungs-Barriere geht nach SEGAL auf die Zunahme von Winkel- und konformativer Spannung zurück. SEGAL weist darauf hin, daß die EH-Rechnung von HOFFMANN zwar qualitativ gute Resultate bezüglich der Winkeländerungen liefere, in Bezug auf die Änderung der Bindungsabstände aber unzuverlässig sei.

BENSON²⁸ hatte bereits früher aus einer thermodynamischen Abschätzung geschlossen, daß das Tetramethylen in einer Energiemulde von 4 kcal liegen müsse; die Übereinstimmung mit SEGALS Wert mag zufällig sein.

Auch DEWAR²⁹ findet mit der semiempirischen MINDO/3-Methode, daß das Tetramethylen in einer echten Delle der Hyperfläche liegt

und somit eine echte Zwischenstufe der Äthylen-Dimerisierung und Cyclobutan-Thermolyse darstellt. DEWARs Lumomeren-Konzept sei hier nicht näher diskutiert.

3. Der 1,4-Dipol: Stabilisierung, Konformation und Reaktivität

Bei der Reaktion eines elektrophilen mit einem nucleophilen Olefin wird eine zwitterionische Zwischenstufe attraktiv, da die Ladungen durch Substituenten stabilisiert werden können. Für einen 1,4-Dipol läßt sich meist eine Grenzformel angeben, welche über eine π -Bindung mehr verfügt als ein 1,4-Biradikal, was einen Zuwachs an Bindungsenergie bedeutet.



Die Stabilisierung des Zwitterions kann so weit gehen, daß es die Cyclisierung verweigert und isolierbar wird. Möglicherweise ist das kristalline Addukt aus Benzyliden-methylamin und Schwefeltrioxid, von BRESLOW und HUISGEN ³⁰ dargestellt, der erste Vertreter dieser Art; das Zwitterion geht 1,4-Dipolare Cycloadditionen mit Enoläthern und Enaminen ein.

GOMPPER, MÜLLER und ELSER erhielten durch Umsetzung von TCNE mit Keten-aminallen, Keten-O,N-acetalen, Keten-S,N-acetalen und Enaminen bei tiefer Temperatur stabile 1,4-Dipole ^{12,13}. 1,1-Bis-trifluormethyl-2,2-dicyanäthylen sowie p-Nitrobenzyliden-malodinitril ergaben mit den genannten nucleophilen Olefinen 1,4-Dipole, welche sich erst bei 60 - 80° zersetzten ³¹.

Auch bei Cycloadditionen der weniger nucleophilen Enoläther an Polycyanoolefine bleibt eine intermediäre 1,4-dipolare Zwischenstufe attraktiv. STEINER³² untersuchte die mechanistischen Kriterien der Reaktion von TCNE mit Enoläthern sorgfältig und fand die Ergebnisse - zum Teil werden diese später noch näher zitiert - mit einem Ablauf über 1,4-Zwitterionen vereinbar. Die Arbeiten STEINERs werden in der vorliegenden Studie fortgeführt und auf verwandte Polycyanoolefine ausgedehnt. Die Zwischenstufen-Natur des intermediären Zwitterions wird durch Untersuchung der Abfangreaktion mit Alkohol bestätigt; die Stereochemie dieser Abfangreaktion gestattet verbindliche Aussagen über die Konformation des 1,4-Dipols.

Der Begriff 1,4-Dipol oder -Zwitterion bedarf kurzer Erörterung. In 1,4-Stellung befinden sich die Zentren bevorzugter nucleophiler und elektrophiler Aktivität, wie bei der Schließung des viergliedrigen Ringes oder in 1,4-Dipolaren Cycloadditionen³³ zutage tritt. Ein Maximum an positiver und negativer Ladung in 1,4-Stellung ist dagegen nicht mit dem Begriff verbunden. Von der Ladungsverteilung her gesehen, müßte man das Primäraddukt aus TCNE und Vinyläther eigentlich als 1,7-Zwitterion auffassen.

Ein 1,4-Zwitterion sollte infolge der Coulomb-Attraktion der Ladungszentren eine "U"-Konformation bevorzugen. Diese würde auch eine, über die rein elektrostatische Anziehung hinausgehende Charge-Transfer-Wechselwirkung¹² der Ladung-tragenden C-Atome bzw. die verwandte Innere Ionenpaar-Beziehung³⁴ (vgl. Kap. J) erlauben. Freilich sollte von der planen cisoiden Konformation aus eine geringe Torsion um die 2,3-Bindung stattfinden, um die konformative Spannung der Substituenten an C-2 und

C-3 zu mindern. Die geringfügige Vergrößerung des Ladungsabstandes in der gauche-Konformation würde die genannten Wechselwirkungen nur wenig beeinflussen, zumal die p-Orbitale in 1,4-Position durch leichte Drehung um die 1,2- und 3,4-Bindung in gemeinsamer Ebene bleiben können. In der "Z"- oder anti-Konformation würden die Ladungs-Wechselwirkungen dagegen zunichte gemacht.

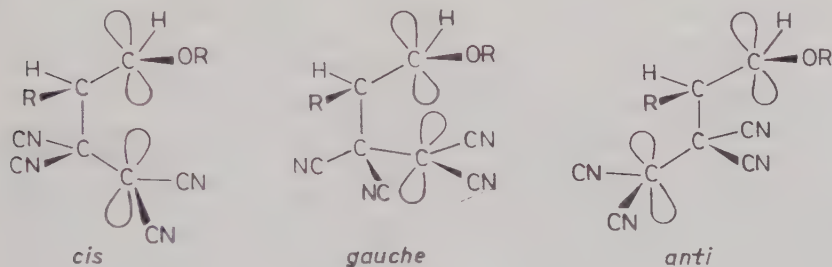


Abb. 2. Gauche-, cis- und anti-Konformation des 1,4-Dipols aus TCNE und Enoläther

Eine kürzlich von GLEITER und HOFMANN³⁵ auf der Grundlage der "Through-bond Wechselwirkung" (vgl. Kap. J) durchgeführte EH-Rechnung bescheinigt einem Z-Dipol höhere Stabilität, ignoriert jedoch die Coulomb-Attraktion, die in den EH-Formalismus nicht eingeht. Unsere experimentellen Befunde erlauben eine eindeutige Aussage zugunsten der U-Konformation.

Zahlreiche intermediäre oder gar isolierbare 1,4-Dipole zeigen das typische Reaktionsverhalten der 1,4-Dipolaren Cycloaddition^{30,33,36} (vgl. Kap. H). Die in der vorliegenden Studie bearbeiteten 1,4-Dipole aus TCNE und Enoläthern kombinieren die Fähigkeit zur 1,4-Cyclisierung mit derjenigen, sich als

1,4-Dipol mit Dipolarophilen zu sechsgliedrigen Ringen zu vereinigen.

d. Sind 1,4-Zwitterion und -Biradikal prinzipiell verschieden?

SALEM ³⁷ beschreibt das Tetramethylen mit einer Wellenfunktion, welche zwei durch Koeffizienten variierebare Terme enthält, einen für die Biradikal-, den zweiten für die Zwitterion-Struktur. Die Größe der Koeffizienten und damit die Beteiligung des jeweiligen Strukturtyps hängt von der Substitution des Systems ab. Damit ergibt sich ein fließender Übergang zwischen Biradikal und Dipol, eine prinzipielle Unterscheidung wäre nicht mehr möglich. Allerdings sind noch keine Experimente bekannt, die diesen kontinuierlichen Übergang stützen.

Schon eine Beschreibung des Tetramethylens mit Molekülorbitalen (vgl. Kap. J) bringt den Unterschied zwischen Biradikal und Zwitterion zum Verschwinden. Die sog. Atomorbital-Koeffizienten geben für jedes MO die Amplitude der stehenden Welle an. Die Quadrate dieser Koeffizienten sind die Elektronendichten an den betreffenden Atomen, z.B. in 1- und 4-Position eines Tetramethylen-Derivats.

5. Mechanistische Kriterien der Polycyanäthylen-Cycloaddition

a. Stereochemische Untersuchungen

Konzertierte Cycloadditionen verlaufen stereospezifisch. Bei zweistufigen Reaktionen hängt die Stereoselektivität von den relativen Geschwindigkeiten von Ringschluß und Rotation in der Zwischenstufe ab. Erfolgt der Ringschluß sehr viel rascher als

die innere Rotation, so wird man auch beim Zweistufenprozeß zumindest hohe Stereoselektivität beobachten. Hohe Stereoselektivität schließt somit eine stufenweise Reaktion nicht aus. Umgekehrt kann man aus nicht-stereospezifischem Ablauf mit großer Sicherheit auf eine Zwischenstufe schließen, z.B. bei Cycloadditionen der Polyhalogenolefine.

Viele als zweistufig-polar vermutete Cycloadditionen laufen tatsächlich stereospezifisch ab ^{20,38}, sodaß R.W. HOFFMANN ²⁰ die Stereospezifität als Unterscheidungskriterium für biradikalische und zwitterionische Cycloadditionen vorschlug. Die höhere Konfigurationserhaltung im 1,4-Dipol im Vergleich zum Biradikal wurde auf eine Fixierung durch Coulomb-Wechselwirkung der Ladungszentren zurückgeführt. Mittlerweile gibt es aber mehrere Beispiele für die Durchbrechung der Stereospezifität bei polar-zweistufigen 2+2-Cycloadditionen; eine Rotation im 1,4-Dipol ist offensichtlich doch möglich. BARTLETT ¹⁶ fand bei der Addition von TCNE an cis-Anethol in Acetonitril einen nicht-stereospezifischen Anteil von 49%; trans-Anethol reagierte merkwürdigerweise stereospezifisch, wovon auch ich mich bei der Nacharbeitung überzeugen konnte. HUISGEN und STEINER ³⁹ erhielten bei der Addition von cis, trans-isomeren Enoläthern in Acetonitril bis zu 23% an nichtstereospezifischen Produkten; in weniger polaren Solventien war die Stereoselektivität höher.

b. Einfluß der Lösungsmittelpolarität

Der Solvenseinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit polar-zweistufiger 2+2-Cycloadditionen ist abhängig vom Typ des Energieprofils. Die Bildung des 1,4-Zwitterions aus den Reaktanten ist

mit Mehrung der Ladungstrennung, der 1,4-Ringschluß mit deren Minderung verbunden. Erfolgt die Bildung des 1,4-Dipols über eine höhere Aktivierungsbarriere als dessen Cyclisierung, dann darf man mit einem positiven Einfluß der Solvenspolarität auf die Geschwindigkeitskonstante der Cycloaddition rechnen. Theoretisch denkbar, wenngleich experimentell bislang nicht realisiert, ist ein umgekehrtes Verhältnis der Barrieren; der 1,4-Dipol tritt in einem der Cyclisierung vorgelagerten Gleichgewicht auf und der Gesamtprozeß kann einen negativen Einfluß der Lösungsmittelpolarität aufweisen.

Die Cycloadditionen des Tetracyanäthylens an Enoläther gehören dem erstgenannten Typ an. Die Bildung des Zwitterions ist geschwindigkeitsbestimmend und reversibel ⁴⁰.

Aus den relativ unpolaren Komponenten TCNE ($\mu = 0$) und Enoläther ($\mu = 1.2D$) erfolgt unter starker Ladungstrennung die Bildung des Zwitterions, für das STEINER und HUISGEN ⁴¹ Dipolmomente in der Größenordnung von 20 D abschätzten.

Folgende Verhältnisse von $k(\text{Acetonitril})/k(\text{Cyclohexan})$ wurden beobachtet: Butylvinyläther 2600, 1-Äthoxy-isobuten 10800, Anethol ⁴¹ 29000, p-Methoxystyrol ⁴² 63000. Mittels eines auf KIRKWOOD, LAIDLER und EYRING zurückgehenden Modells errechneten STEINER und HUISGEN ⁴¹ Dipolmomente von 14 bis 19 D für die Übergangszustände der Zwitterion-Bildung, in denen die Ladungstrennung noch nicht vollständig ist.

c. Kinetik und strukturelle Variation

Substituenten, welche ein intermediäres Zwitterion stabilisieren, senken den zum Zwitterion führenden Übergangszustand, in dem die Ladungstrennung bereits weit fortgeschritten ist, energetisch ab. Zwar erfahren auch Mehrzentren-Cycloadditionen mit partieller Ladungstrennung im Übergangszustand eine Förderung durch Substituenten, doch ist diese meist geringer als diejenige polar zweistufiger Prozesse.

Die systematische Variation der Enoläther-Substituenten durch HUISGEN und STEINER⁴³ hatte in den TCNE-Additionskonstanten Auswirkungen, wie man sie für zwitterionische Zwischenstufen erwartet. So führte α -Alkylsubstitution zu starker Reaktionsbeschleunigung, entsprechend einer induktiven Stabilisierung der Carboxonium-Ladung des Übergangszustandes. Der Einfluß der β -Substitution war geringer und wies auf sterische und elektronische Faktoren hin. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß von Zahl und Stellung der Nitrilgruppen im Polycyanoolefin auf die Additionsgeschwindigkeit untersucht; diese Studie führte zu einem weiteren Diagnostikum für den Zweistufenprozeß.

d. Aktivierungsparameter

Mehrzentren-Cycloadditionen weisen kleine Aktivierungsenthalpien und große negative Aktivierungsentropien auf, welche auf den hochgeordneten Übergangszustand schließen lassen^{8,44,45}. Da die Aktivierungsdaten polar zweistufiger Reaktionen in gleicher Größenordnung liegen können^{46,47}, handelt es sich hier um ein notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium. STEINER und HUISGEN⁴⁸ fanden für die Cycloadditionen von TCNE mit Enoläthern

Aktivierungsenthalpien zwischen 3.6 und 15.9 kcal/mol und Aktivierungsentropien von -31 bis -58 Clausius. Allerdings handelt es sich dabei um scheinbare Aktivierungsparameter, da in den k_2 -Werten die Bildungskonstante des Zwitterions mit einem Partitionskoeffizienten aus Cyclisierung und Dissoziation des Zwitterions multipliziert erscheint. Für so hohe $\Delta S^\ddagger$ -Werte wird die Elektrostriktion der Solvensmoleküle durch die entstehenden Ladungszentren verantwortlich gemacht. Daneben spielt natürlich wie bei allen Cycloadditionen der Verlust translatorischer Freiheitsgrade bei der Herstellung eines Moleküls aus zweien für die Entropiebilanz eine Rolle.

FLEISCHMANN und KELM⁴⁹ untersuchten die Druckabhängigkeit der Cycloadditionen des Tetracyanäthylens mit Enoläthern in verschiedenen Solventien. Die ermittelten Aktivierungsvolumina werden aufgespalten in einen solvensunabhängigen Teil ΔV_1 und einen solvensabhängigen Teil ΔV_2 . Ersterer läßt Rückschlüsse auf die Zahl der gebildeten bzw. gebrochenen Bindungen im Übergangszustand zu, letzterer ist ein Maß für die Elektrostriktion von Solvensmolekülen. ΔV_1 wird in einem Bereich gefunden, wie er für die Ausbildung einer Bindung im Übergangszustand charakteristisch ist, ΔV_2 zeigt eine mit der Polarität des Lösungsmittels zunehmende Elektrostriktion von Solvensmolekülen an.

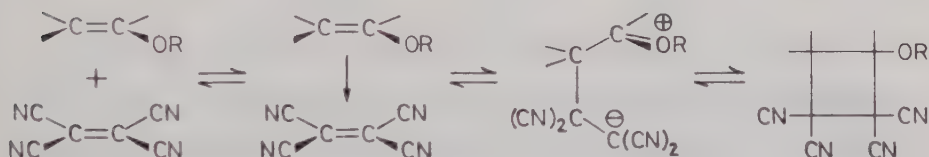
e. Nachweis von Zwischenstufen

Lassen sich für eine Reaktion Zwischenstufen durch spektroskopische oder chemische Methoden nachweisen, so hat man damit einen der sichersten Beweise für den zweistufigen Verlauf. STEINER³² isolierte bei der Umsetzung von TCNE mit Enoläthern in

Alkoholen 1:1:1-Addukte. In der vorliegenden Arbeit wird die Untersuchung dieser Reaktion fortgeführt, sowie der kinetische Beweis geliefert, daß es sich um eine echte Abfangreaktion, nicht eine Folge- oder Parallellreaktion handelt.

6. Die Rolle von EDA-Komplexen bei Cycloadditionen

Tetracyanäthylen ist einer der stärksten π -Akzeptoren der organischen Chemie ⁵⁰ und bildet mit zahlreichen Donatoren tiefgefärbte Charge-Transfer-Komplexe ^{51,52}. Es erscheint verlockend, den Verlauf von Cycloadditionen über solche Komplexe zu formulieren.



Die Frage, ob die CT-Komplexe auf der Reaktionskoordinate liegen oder nicht, wurde vielfach diskutiert und bearbeitet, sie darf jedoch nach wie vor als ungelöst gelten. Eine kinetische Studie zur Cycloaddition des Tetracyanäthylens an 3,4-Dihydro-2H-pyran gilt der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Enoläther-Konzentration und damit von der Gleichgewichtskonzentration des CT-Komplexes.

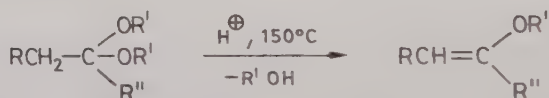
B. Darstellung und Eigenschaften der Reaktanten

1. Enoläther

a. Synthese

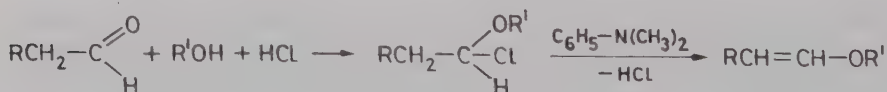
Enoläther sind auf zahlreichen Wegen zugänglich ⁵³. In dieser Arbeit bediente ich mich wie STEINER ³² und MAYR ²³ hauptsächlich zweier Verfahren, die kurz skizziert seien.

Im Verfahren A wurde Alkohol aus Acetalen in Gegenwart von Orthophosphorsäure und Pyridin eliminiert. Das Verfahren arbeitet be-



friedigend bei Diäthylacetalen; die Ausbeuten lagen zwischen 84 und 91%. Die Abspaltung von Methanol verläuft weniger leicht. Da die Siedepunkte der Dimethylacetale zudem relativ niedrig liegen, ist das erforderliche Abdestillieren von Enoläther und Alkohol zeitraubend und nur mit einer guten Kolonne möglich.

Zur Darstellung der Enol-methyläther wählte man daher meist das Verfahren B, bei dem man Aldehyde mit Chlorwasserstoff und Alkoholen zu den α -Chloräthern umsetzte und aus diesen mit N,N-Dimethylanilin HCl abspaltete. Die Ausbeuten bewegten sich zwischen 24 und 35% (Tab. 1).



Tab. 1 Synthetisierte Enoläther

Enoläther	Synthese- methode	Ausbeute %	cis:trans
1-Äthoxy-isobuten	A	91	
1-Methoxy-isobuten	B	35	
1-Methoxy-1-propen	B	24	66:34
1-Äthoxy-1-propen	A	84	72:28

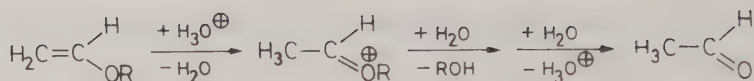
Ketendiäthylacetal ⁵⁴ und Tetramethoxyäthylen ⁵⁵ wurden nach Literaturvorschriften bereitet.

Cis- und trans- Enoläther lassen sich leicht anhand der NMR-Spektren ^{23,32} unterscheiden. Die Kopplungskonstante der Vinylprotonen ist ebenso charakteristisch wie die chemische Verschiebung des β -H.

b. Zur Hydrolyse der Enoläther

Wie wirken sich wachsende Alkylsubstitution sowie eine Vergrößerung der Alkoxyreste auf die Reaktivität der Enoläther aus?

Die Cycloadditionen an Tetracyanäthylen erfahren, wie oben bereits erwähnt, durch α -Alkyl- und durch wachsende Alkoxyreste im Enoläther eine kräftige Förderung ⁴³. Letzterer Effekt hat eine Parallele in der säurekatalysierten Enoläther-Hydrolyse, einer mehrfach untersuchten Reaktion ⁵⁶⁻⁶⁰. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird eine irreversible Protonierung am β -Kohlenstoffatom angenommen. Die weiteren Reaktionsschritte vollziehen sich in rascher Folge.



Tab. 2. Säurekatalysierte Hydrolyse von Enoläthern in Aceton
bei 25°C 57

	R ¹	k ₂ · 10 ² (l/mol · s)	R ¹	k ₂ · 10 ² (l/mol · s)
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OR}^1 \end{array}$	CH ₃	7.1	iC ₃ H ₇	111
	C ₂ H ₅	27.1	tC ₄ H ₉	287
	iC ₄ H ₉	36.2		

Die zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit mit Verzweigung des O-Alkylrestes (Tab. 2) findet ihre Erklärung in der wachsenden Stabilisierung des intermediären Oxoniumions durch steigende Elektronenlieferung seitens des Alkoxy-Substituenten.

Viel schwerer ist die Abnahme der Hydrolysegeschwindigkeit mit zunehmender β-Alkylierung des Vinyl-äthyläthers (Tab. 3) zu verstehen. β-Alkyl sollte Basizität und Nucleophilie steigern.

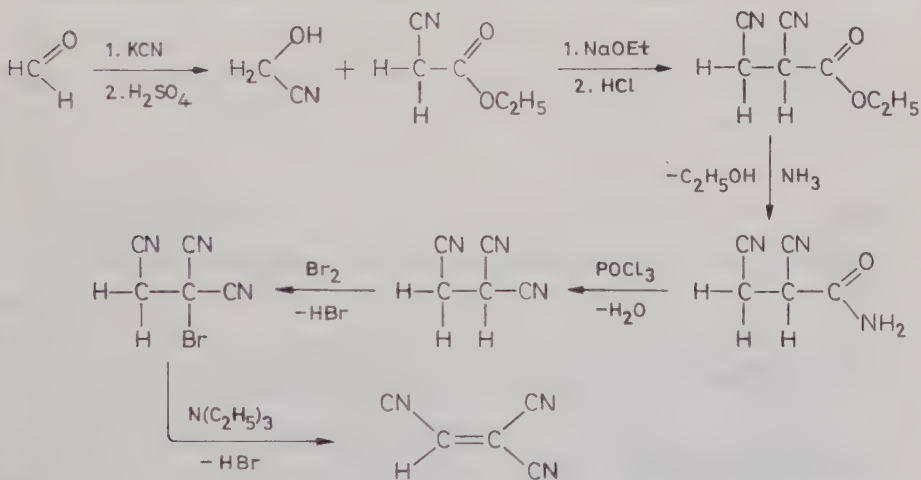
Tab. 3. Einfluß von β-Alkylgruppen auf die säurekatalysierte Hydrolyse von Enoläthern
in Dioxan bei 25°C 60

	R ¹	R ²	k ₂ · 10 ³ (l/mol · s)
$\begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^2 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	H	H	75.1
	H	CH ₃	29.3
	CH ₃	H	9.03
	CH ₃	CH ₃	2.21

OKUYAMA, FUENO, NAKATSUJI und FURUKAWA⁶⁰ führen zur Erklärung, wenngleich wenig befriedigend, die Hyperkonjugation an. Eine Parallele, aber nicht eine Interpretation, finden die in Tab. 3 gezeigten Daten in der Kinetik der Cyclobutan-Alkoholyse (Kap. G).

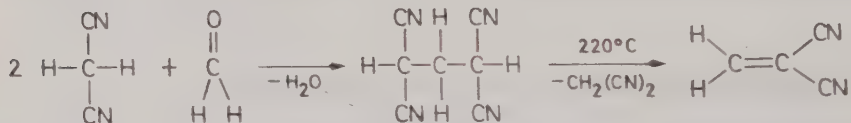
2. Polycyanäthylene - Synthese und Eigenschaften

Die sechsstufige Synthese des Tricyanäthylens¹⁷ ist im folgenden Formelschema skizziert. Die nur 3 bis 6% betragende Gesamtausbeu-



te macht relativ große Ansätze notwendig. Beim letzten Reaktionsschritt muß, da Tricyanäthylen sehr basenempfindlich ist, ein Überschuß an Triäthylamin unbedingt vermieden werden. Erhebliche Verluste bringt nach unseren Erfahrungen die empfohlene Chromatographie an Aluminiumoxid sauer¹⁷ mit sich. Mehrfache Sublimation bei 1 Torr ist vorzuziehen.

1,1-Dicyanäthylen⁶¹ ist erhältlich durch Thermolyse von 1,1,3,3-Tetracyanpropan, welches aus Formaldehyd und Malonsäuredinitril dargestellt wird. Die Thermolyse des Tetracyanpropans wurde bei



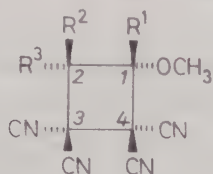
180° vorgenommen und lieferte 57% Dicyanäthylen; die enorme Polymerisationsneigung macht es sogar schwierig, diese Ausbeute zu erreichen. Ich vermochte diese basenkatalysierte Polymerisation einzuschränken dadurch, daß ich die thermische Spaltung bei 220° in strömendem Schwefeldioxid vornahm. Auf diese Weise erzielte ich bis zu 81-proz. Ausbeute. Bei -78° unter Stickstoff aufbewahrt, ist das Olefin über Monate stabil; bei Raumtemperatur läßt es sich in reinem Benzol gelöst einige Wochen halten.

C. Cycloaddukte von Polycyanäthylenen und Enoläthern

1. Tetracyanäthylen

Cyclobutan-Derivate durch Addition des Tetracyanäthylens an Enoläther wurden erstmals von WILLIAMS, WILEY und McKUSICK¹¹ erhalten. STEINER³² hat eine Vielzahl weiterer Addukte dargestellt und deren Eigenschaften diskutiert. Zwei neue Addukte des Tetracyanäthylens seien in Tab. 4 aufgeführt. Die NMR-Spektren entsprechen der Erwartung.

Tab. 4. Neue Addukte des Tetracyanäthylens



Formel	R ¹	R ²	R ³	Reaktionszeit in CH ₂ Cl ₂	Ausb. %	Schmp. °C
<u>1</u>	CH ₃	H	H	1 min	99	83.5-86.5
<u>2</u>	H	CH ₃	CH ₃	15 h	99	114-116

2. 1,1-Dicyanäthylen

2+2-Cycloadditionen des 1,1-Dicyanäthylens waren bisher nicht bekannt. Das elektronenarme Olefin reagiert glatt mit Enoläthern zu Cyclobutan-derivaten, im Gegensatz zu den cis,trans-isomeren 1,2-Dicyanäthylenen, welche lediglich mit dem besonders elektronenreichen Tetramethoxyäthylen Cycloaddukte ergaben²⁰. Charge-Transfer-Komplexe, die bei Vereinigung von Tetra- und Tricyanäthylen mit Enoläthern zu intensiven, im Zuge der Reaktion verblassenden Färbungen führen, werden vermutlich auch im Fall des 1,1-Dicyanäthylens gebildet; sie lassen sich jedoch visuell nicht beobachten, da die Absorption im UV liegt.

Als Lösungsmittel für die Umsetzungen des 1,1-Dicyanäthylens fanden Methylenchlorid und Benzol Verwendung; im letzteren ist die Polymerisationsneigung des Olefins am geringsten. Dennoch trat gelegentlich stärkere Polymerisation auf, wohl durch Spuren Ba-

se katalysiert. Naturgemäß verringerte dies die Ausbeute an Cycloaddukt erheblich.

Mit Ausnahme des kristallinen Tetramethoxyäthylen-Addukts waren die neuen Cyclobutan-Derivate der Tab. 5 flüssig; die Reinigung erfolgte durch Hochvakuumdestillation. Die in Tab. 5 angegebenen Ausbeuten wurden jeweils nach Abfiltrieren vom unlöslichen Polymeren und nach Entfernung von Lösungsmittel und Enoläther-Überschuß im Vakuum ermittelt. Bei der nachfolgenden Destillation blieb jeweils nur ein geringer Rückstand.

Tab. 5. Addukte des 1,1-Dicyanäthylens an Enoläther



Formel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Reaktions- zeit h	Ausb. %	Sdp. (°C/ 10 ⁻³ Torr)
<u>3</u>	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	15	97	96-97 ^a
<u>4</u>	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	15	93	50
<u>5</u>	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	18	99	50
<u>6</u>	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	24	87	50
<u>7</u>	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	24	52	60-70
<u>8</u>	CH ₃	H	CH ₃	H	24	37	50
<u>9</u>	CH ₃	H	H	CH ₃	24	52	50-60
<u>10</u>	C ₂ H ₅	H	H	H	20	41 ^b	70

^aSchmp., ^bAusb. nach Destillation

Die cyclische Struktur der Addukte folgt aus dem Fehlen von Doppelbindungsbanden im IR. Als chemischer Beweis der Vierring-Struktur kann die in Kap. G beschriebene Methanolyse gelten.

In den NMR-Spektren der Addukte 4-10 (Tab. 6) konstatiert man eine Anisochronie der 3-ständigen Ringprotonen in Einklang mit dem chiralen Bau. Entsprechendes gilt für die Methylsignale in den 2,2-Dimethylverbindungen (Abb. 2).

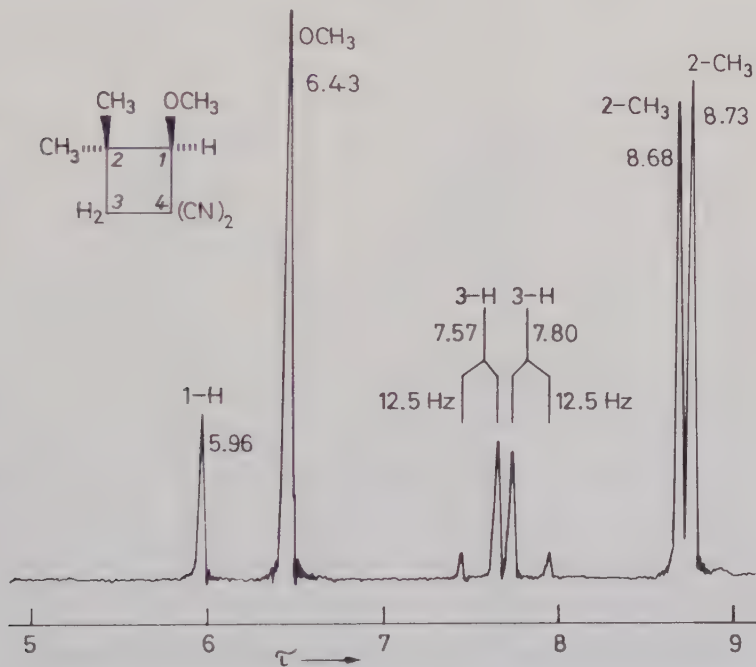


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum des 4,4-Dicyan-1-methoxy-2,2-dimethylcyclobutans bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

Tab. 6. ^1H -NMR-Spektren der Cycloaddukte 3 bis 9 in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

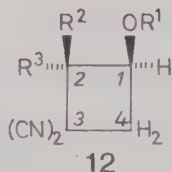
Formel	τ (1-H)	τ (3-H)	Kopplungs- konstanten (Hz)	Weitere Signale
<u>3</u>	-	7.39	-	OCH_3 6.66 und 6.44
<u>4</u>	5.90	7.61 7.81	$J_{3,3} = 12.9$ $J_{1,3} = 0.6$	OC_2H_5 8.67 und 6.29 2- CH_3 8.76 und 8.67
<u>5</u>	5.96	7.57 7.80	$J_{3,3} = 12.5$ $J_{1,3} = 0.5$	OCH_3 6.43 2- CH_3 8.73 und 8.68
<u>6</u> ^c	a	7.4- 8.7 ^b	d	OC_2H_5 8.97 und 6.30 7.0, 2- CH_3 9.31
<u>7</u>	6.08	7.0- 7.8 ^b	$J_{1,2} = 7.6$	OC_2H_5 8.70 und 6.3- 2- CH_3 8.80
<u>8</u>	5.65	6.8- 8.0 ^b	$J_{1,2} = 7.8$	OCH_3 6.48, 2- CH_3 8.72
<u>9</u>	6.14	7.1- 8.4 ^b	$J_{1,2} = 7.2$	OCH_3 6.50, 2- CH_3 8.81
<u>10</u>	5.4- 5.9	7.2- 7.9	d	OC_2H_5 8.69 und 6.3

^averdeckt durch OCH_2 , ^bMultiplett zusammen mit 2-H,

^cin Benzol, ^dnach erster Ordnung nicht zu ermitteln

Die Orientierung der Addition - bei einem Verlauf über zwitter-ionische Zwischenstufen erwartet man ausschließlich Cycloaddukte

vom Typ 11 - wird ebenfalls eindeutig vom NMR-Spektrum bewiesen. Bei umgekehrter Orientierung gemäß 12 sollte eine vicinale Kopplung zwischen 1-H und den Protonen der Dicyanäthylen-Einheit auftreten. Allenfalls beobachtet man jedoch eine 4J -Long range Kopplung, die nur sehr kleine Werte annimmt. Im gedehnten Spektrum der Addukte 4 und 5 findet man $J_{1,3} = 0.6$ bzw. 0.5 Hz, was den Strukturtyp 11 beweist. Befindet sich am C-2 noch Wasserstoff, geht das AB-Spektrum von $3-H_2$ in ein ABX- oder ABC- bzw. ABXY- oder ABCD-Spektrum über.



Die Konfiguration der cis,trans-isomeren Addukt-Paare 6,7 bzw. 8,9 läßt sich wie bei den entsprechenden TON-Addukten mit Hilfe des Dubletts des 1-H eindeutig festlegen. Cis-Vicinale Methylgruppen verschieben Ringprotonen nach höherem Feld. SUSTMANN, HUISGEN und HUBER ⁶² ermittelten für 2-Pyrazoline und 2-Isoxazoline eine Hochfeld-Verschiebung von 0.28 ppm; MAYR und HUISGEN ⁶³ erhielten durch statistische Auswertung der NMR-Spektren von 59 Cyclobutanonen $\Delta\tau = 0.37$ ppm, während WEITKAMP und KORTE ⁶⁴ für Cyclobutan-Derivate 0.31 ppm fanden. STEINER ³² gab für die Addukte des Tetracyanäthylens an Enoläther ein durchschnittliches $\Delta\tau$ von 0.4 ppm als Effekt des cis-vic.- $-CH_3$ an. Der Vergleich der Addukte 8 und 9 zeigt, daß im trans-Addukt das Signal des 1-H um 0.49 ppm nach höherem Feld verschoben ist. Beim

trans-Isomeren 7 liegt $\tau(1-H)$ im gleichen Bereich wie in 9; das entsprechende Signal ist in 6 verdeckt.

Die Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ bieten bei der Konfigurationszuweisung keine Hilfe, wie $J = 7.8$ bzw. 7.2 Hz für cis- und trans-Beziehung in 8 und 9 lehren.

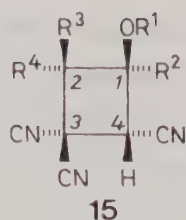
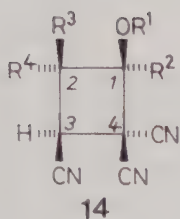
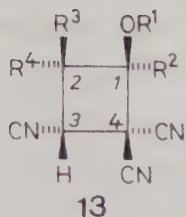
Bezüglich der Zuordnung der beiden β -Protonen in den Addukten 4 und 5 sei auf die Diskussion der Tricyanäthylen-Addukte im folgenden Abschnitt verwiesen.

3. Tricyanäthylen

a. Isomeriemöglichkeiten

Die ersten Additionen des Tricyanäthylens an Enoläther zu Cyclobutan-Derivaten wurden ebenfalls erstmals von WILLIAMS, WILEY und McKUSICK¹¹ beschrieben. Allerdings scheint den Autoren entgangen zu sein, daß selbst bei regiospezifischer Addition an einfache Vinyläther Stereoisomere auftreten. Ausgehend von Methyl- und Benzyl-vinyläther erhielten die Autoren¹¹ unscharf schmelzende Rohprodukte, die auf Adduktgemische weisen; erst nach mehrfachem Umkristallisieren wurde jeweils ein Isomeres rein erhalten. Kürzlich berichteten HALL und YKMAN⁶⁵ über die Addition von Tricyanäthylen an tert-Butyl-vinyläther und an Methyl-vinyl-thioäther. Eine Trennung des in beiden Fällen erhaltenen Cyclobutan-Isomerengemisches gelang im Fall des Thio-Enoläthers durch fraktionierte Kristallisation.

Beim Reaktionsverlauf über einen 1,4-Dipol sollten ausschließlich Addukte vom Strukturtyp 13 und 14 erwartet werden. Die Bildung



von 15 würde über ein Zwitterion führen, in dem die negative Ladung nur durch eine Nitrilgruppe stabilisiert wäre. Aus der Reaktionsträgheit von Acrylnitril, Fumar- und Maleinsäuredinitril im Vergleich zu TCNE, 1,1-Dicyan- und Tricyanäthylen erkennt man die entscheidende energetische Benachteiligung einer solchen Zwischenstufe. Tatsächlich traten ausschließlich Addukte vom Typ 13 und 14 auf. Der Strukturbeweis gründet sich, wie bei den Addukten des 1,1-Dicyanäthylens beschrieben, auf die $J_{1,3}$ -Kopplung der Ringprotonen.

b. Synthese von Addukten, Trennung der Isomeren

Tricyanäthylen bildet mit Enoläthern Elektronendonator-Akzeptor-Komplexe (EDA-Komplexe), deren Absorptionsmaxima gegenüber den entsprechenden TCNE-Komplexen um ca 100 nm hypsochrom verschoben sind, was auf die geringere Elektronenaffinität des Tricyanäthylens hinweist. Die Komplexe mit Alkenyl-alkyläthern sind gelb bis orange gefärbt, Anethol ergibt eine rote Färbung. Das Verblässen der Komplexe im Zuge der Reaktionen legt schon nahe, daß Tricyanäthylen kaum langsamer reagiert als TCNE (vgl. Kap. E).

Als Lösungsmittel fanden Acetonitril oder Essigester, beide wasserfrei, Verwendung. Alle Umsetzungen mit Ausnahme der Addition

an Tetramethoxyäthylen führten zu öligen Rohprodukten, bzw. Adduktgemischen (Tab. 7, 8). Die Trennung der Isomeren erfolgte durch präparative Dickschichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Äther. Allerdings waren nur die Addukte von Enoläthern mit β -Alkyl- oder Alkoxygruppen sowie von Anethol an Kieselgel ausreichend stabil. Die später besprochenen Gesetzmäßigkeiten der Alkoholyse-Kinetik der entsprechenden TCNE-Addukte machen eine unterschiedliche Solvolyseneigung auch bei den Tricyanäthylen-Addukten wahrscheinlich.

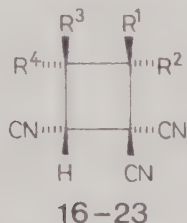
Bei der Umsetzung des cis-1,2-Diäthoxyäthylens mit Tricyanäthylen wurde nur ein Addukt isoliert, offenbar blieb das zweite Isomere unter der Nachweisgrenze.

Tab. 7. Rohausbeuten und Reaktionsbedingungen bei den Cycloadditionen des Tricyanäthylens an Enoläther in Acetonitril

Enoläther	Ausb. %	Reaktions- zeit	Isomeren- verhältnis
Äthyl-vinyläther	86	8 h	a
1-Äthoxy-isobuten	97	1 h	68:32
<u>trans</u> -1,2-Diäthoxy-äthylen	91	1 min	ca 3:2
<u>cis</u> -1,2-Diäthoxy-äthylen	77	15 h	b
Tetramethoxyäthylen	97	1 min	-
<u>trans</u> -Anethol	74	5 d	ca 1:1

^aIm NMR nicht zu ermitteln, ^bnur ein Isomeres gefunden

Tab. 8. Cycloaddukte des Tricyanäthylens



Formel	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp. (°C)
<u>16</u>	H, OC ₂ H ₅		CH ₃	CH ₃	64-66
<u>17</u>	H, OC ₂ H ₅		CH ₃	CH ₃	66-67
<u>18</u>	OC ₂ H ₅	H	H	OC ₂ H ₅	115 ^a
<u>19</u>	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	115 ^a
<u>20</u>	H, OC ₂ H ₅		H, OC ₂ H ₅		70-71
<u>21</u>	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	112-113
<u>22</u>	p-C ₆ H ₄ OCH ₃	H	H	CH ₃	147.5-149
<u>23</u>	H	p-C ₆ H ₄ OCH ₃	CH ₃	H	166-167

^aSiedepunkt bei 10⁻³ Torr

c. NMR-Spektren und Konfiguration der Addukte

Die Konfigurationsermittlung der Isomeren-Paare 16/17, 18/19 und 22/23 aus den NMR-Spektren (Tab. 9) stellt ein schwieriges, nur im Einzelfall lösbares Problem dar. Vicinale Kopplungskonstanten, in Dreiringen ein Schlüssel zur Konfigurationsermittlung, sind bei viergliedrigen Ringen fast immer unzuverlässig⁶⁶.

Tab. 9. ^1H -NMR-Spektren der Cycloaddukte 16 bis 23 in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

Formel	$\tau(1\text{-H})$	$\tau(3\text{-H})$	Kopplungskonstanten (Hz)	Weitere Signale
<u>16</u>	5.75	6.54	$J_{1,3}$ 1.1	OC_2H_5 8.68 und 6.25, 2- CH_3 8.62 und 8.55
<u>17</u>	5.79	6.70	$J_{1,3}$ 0.0	OC_2H_5 8.70 und 6.28, 2- CH_3 8.68 und 8.57
<u>18</u>	5.47	5.98	$J_{1,2}$ 7.4, $J_{1,3}$ -0.9, $J_{2,3}$ 7.9	OC_2H_5 8.73 und 6.35, 8.68 und 6.20, 2-H 5.73
<u>19</u>	5.67	6.73	$J_{1,2}$ 7.0, $J_{1,3}$ +2.4, $J_{2,3}$ 6.5	OC_2H_5 8.75 und 6.32, 8.67 und 6.18, 2-H 5.73
<u>20</u>	5.32	a	$J_{1,2}$ 5.8, $J_{2,3}$ 7.9	OC_2H_5 8.79 und 6.38, 8.71 und 6.23, 2-H 5.53
<u>21</u>	-	6.45	-	OCH_3 6.60, 6.45, 6.44
<u>22</u> ^b	5.55 ^c	5.72 ^c	$J_{1,2}$ 9, $J_{2,3}$ 12 ^c	2- CH_3 8.59, OCH_3 6.16
<u>23</u> ^b	5.85 ^c	5.90 ^c	$J_{1,2}$ 10, $J_{2,3}$ 12 ^c	2- CH_3 8.59, OCH_3 6.18

^aVerdeckt, ^bin Deuteroaceton, ^c1-H und 3-H können den Signalen nicht mit Sicherheit zugeordnet werden, da weder die chemischen Verschiebungen, noch die Kopplungskonstanten ausreichend unterschiedlich sind, um als Kriterium dienen zu können.

Der Grund für das Versagen vicinaler Kopplungskonstanten bei der Konfigurationszuordnung liegt vermutlich in der konformativen

Beweglichkeit des viergliedrigen Ringes. Spektroskopische und röntgenographische Befunde zeigen, daß Cyclobutan-Derivate der konformativen Spannung der Substituenten dadurch entgehen, daß sie sowohl im Kristall wie in Lösung eine Dach- oder Envelope-Form annehmen ⁶⁷. Die durch jeweils drei C-Atome definierten Ebenen schließen Winkel zwischen 145 und 170° ein.



Substituenten können eine äquatoriale (e) oder eine achsiale (a) Position einnehmen. Sperrige Gruppen bevorzugen wie in Cyclohexan-Derivaten die äquatoriale Stellung und erhöhen die Population der entsprechenden Konformation ⁶⁸. Die Konformeren wandeln sich sehr rasch ineinander um.

Kopplungen vicinaler und 1,3-ständiger Protonen hängen vom Grad der Durchbiegung des Vierringes sowie von der Population der Konformeren ab und streuen damit in weiten Grenzen. Zwar werden in Cyclobutanen Kopplungen cis-vicinaler Protonen meist etwas größer als die entsprechenden trans-Kopplungen gefunden ^{23,64}, doch sind die Unterschiede oft gering und die Ausnahmen häufig. So fand STEINER ³² bei den Addukten des Tetracyanäthylens an Enoläther die trans-Kopplung stets um 1.4 bis 1.9 Hz größer als die cis-Kopplung.

WIBERG und BARTH ⁶⁹ ermittelten für Bicyclo(2,1,0)pentan, welches einen fast ebenen Cyclobutanring besitzt, $J_{cis} = 9$ Hz und J_{trans}

= 3.5 Hz. Aus einer exakten Analyse des Spektrums von Cyclobutanol mit Hilfe von Doppelresonanz-Experimenten an spezifisch deuterierten Verbindungen erhielten obige Autoren ⁶⁹ die in Tab. 10 angegebenen Kopplungskonstanten.

Tab. 10. Kopplungskonstanten der Ringprotonen in Cyclobutanol ⁶⁹

Vicinale Kopplung		Long range (⁴ J) Kopplung	
cis	trans	cis	trans
ea = ae 7.9-9.7 Hz	aa 10.4 Hz	aa 0	ae = ea -1.1 Hz
1,2 6.96 Hz	ee 2.3 Hz	ee +5.2 Hz	

Diese Daten können die von STEINER ³² gefundenen Abweichungen vom Regelfall erklären. Nimmt man an, daß in 1-Alkoxy-tetracyan-cyclobutanen die Konformation mit äquatorialer Alkoxygruppe höhere Population besitzt, so sind die 1,2-cis-Kopplungen vorwiegend vom ae-Typ, die trans-Kopplungen vom aa-Typ, woraus sich eine trans-Kopplung größer als die cis-Kopplung ergeben kann.

Ein relativ sicheres Kriterium zur Konfigurationsermittlung in Cyclobutanen fanden GAMBA und MONDELLI ⁷⁰, die zeigen konnten, daß ⁴J-Konstanten bei cis-ständigen Protonen fast immer positiv, bei trans-ständigen Protonen dagegen negativ sind; bei allen ⁴J-Kopplungen > 0.5 Hz ist das Kriterium zuverlässig. Relative Vorzeichen von Kopplungskonstanten können durch Doppelresonanz-Experimente (z.B. Spin-tickling) ermittelt werden.

Spinsysteme vom Typ ABX oder ABC bieten die Möglichkeit, relative Kopplungskonstanten durch Computeranalyse festzulegen ⁷¹; das Erscheinungsbild der Spektren ändert sich grundlegend, wenn das Vorzeichen einer Kopplungskonstante geändert wird. Von den Addukten des Tricyanäthylens besitzen 18/19 und 22/23 jeweils ABX- bzw. ABC-Spektren der Ringprotonen. Bei 22/23 stört jedoch die zusätzliche Kopplung mit der 2-Methylgruppe, in 18 und 19 konnte die Konfiguration nach dem Kriterium von GAMBA und MONDELLI ⁷⁰ geklärt werden.

Das verhältnismäßig einfach erscheinende Aufspaltungsschema der Ringprotonen in 18 (Abb. 3, 4) darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß das Spektrum bereits dem ABC-Typ zugerechnet werden muß. Zur Auswertung fand das Computerprogramm LAME 8 ⁷² Verwendung, das die in Abb. 3 angegebenen Werte lieferte. Die O-Äthylsignale werden in Abb. 3 als zwei unterschiedliche A_2X_3 -Spektren interpretiert.

Im Addukt 19 bilden die Ringprotonen ein ABX-System. Allerdings findet man im AB-Teil statt der üblichen acht (2 AB-Systeme) nur fünf Linien. Eines der AB-Systeme ist scheinbar zum A_2 -System (Singulett) entartet, eine Erscheinung, die z.B. auch bei 1,2-Dibrom-1-phenyl-äthan oder L-Asparagin auftritt ⁷¹. Die AB-Teilspektren eines ABX-Systems lassen sich durch effektive Larmorfrequenzen ν^* charakterisieren.

$$\nu_a^* = \nu_A \pm 1/2 J_{AX}$$

$$\nu_b^* = \nu_B \pm 1/2 J_{BX} \quad (1)$$

Mit LAME erhaltene Parameter

$\tau(1\text{-H})$	5.47	$J_{1,2}$	7.4 Hz
$\tau(2\text{-H})$	5.73	$J_{2,3}$	7.9 Hz
$\tau(3\text{-H})$	5.98	$J_{1,3}$	-0.9 Hz

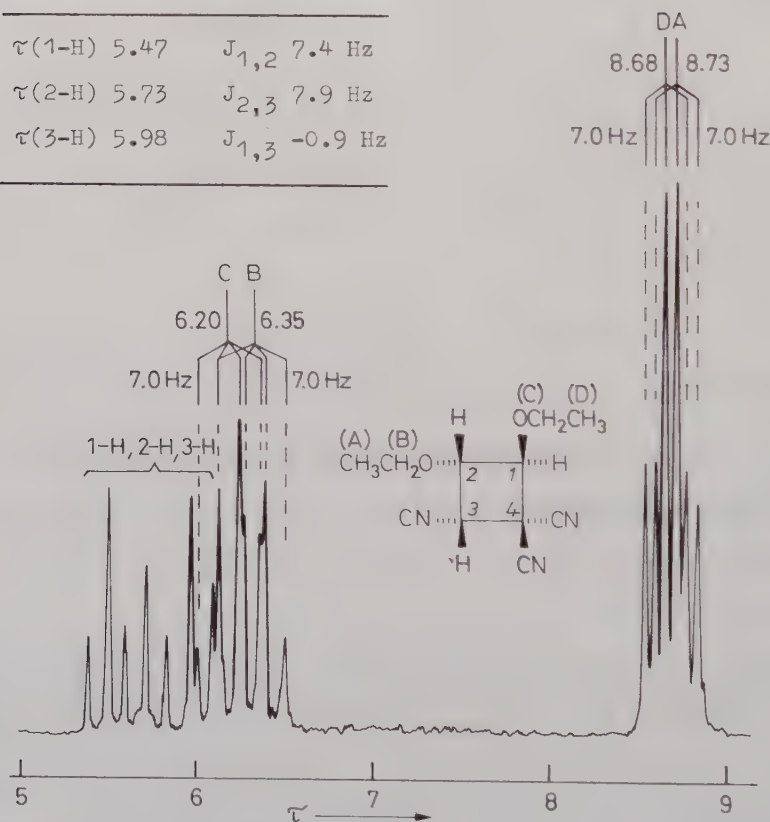


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum von *r*-1,*t*-2-Diäthoxy-*t*-3,4,4-tricyanocyclobutan (**18**) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

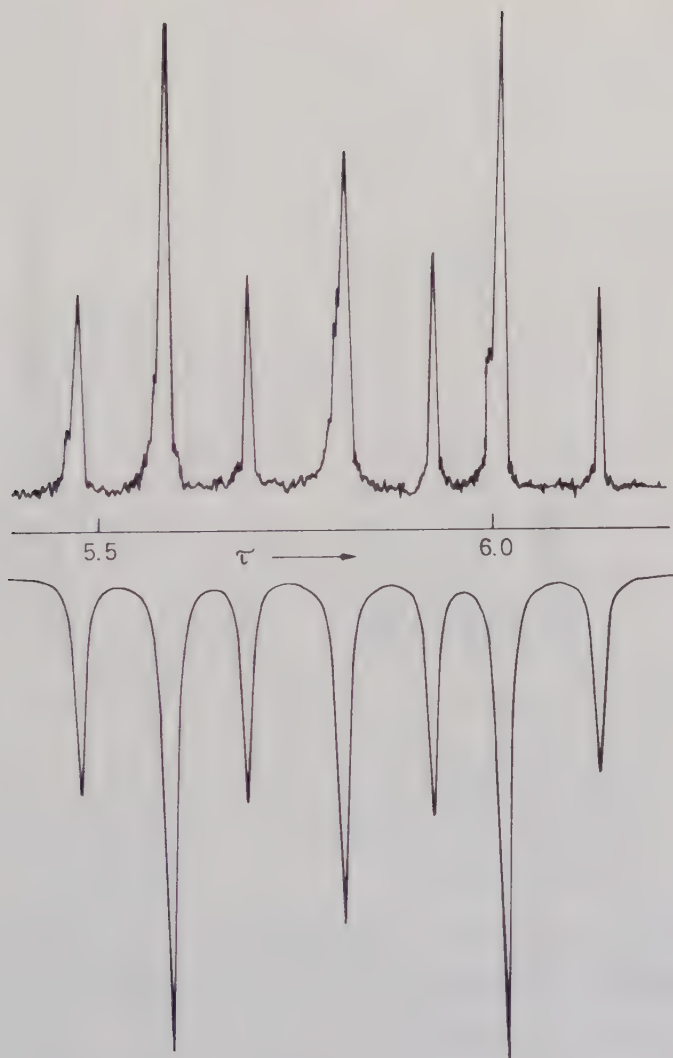


Abb. 4. ABC-Spektrum der Ringprotonen von 18 (60 MHz, CDCl_3 , sweep width 100 Hz), darunter das mit LAME berechnete Spektrum

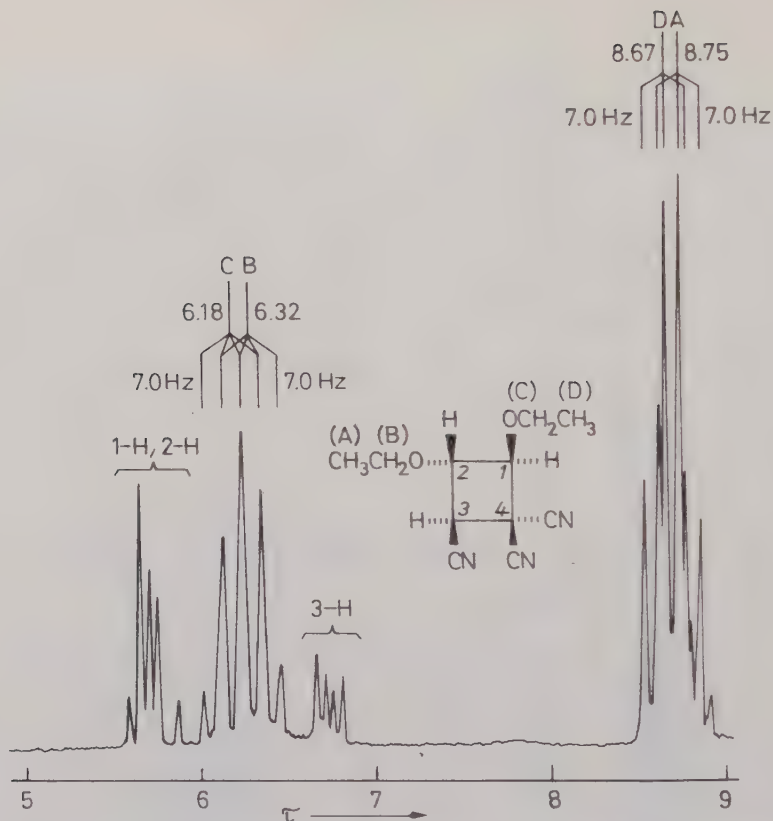


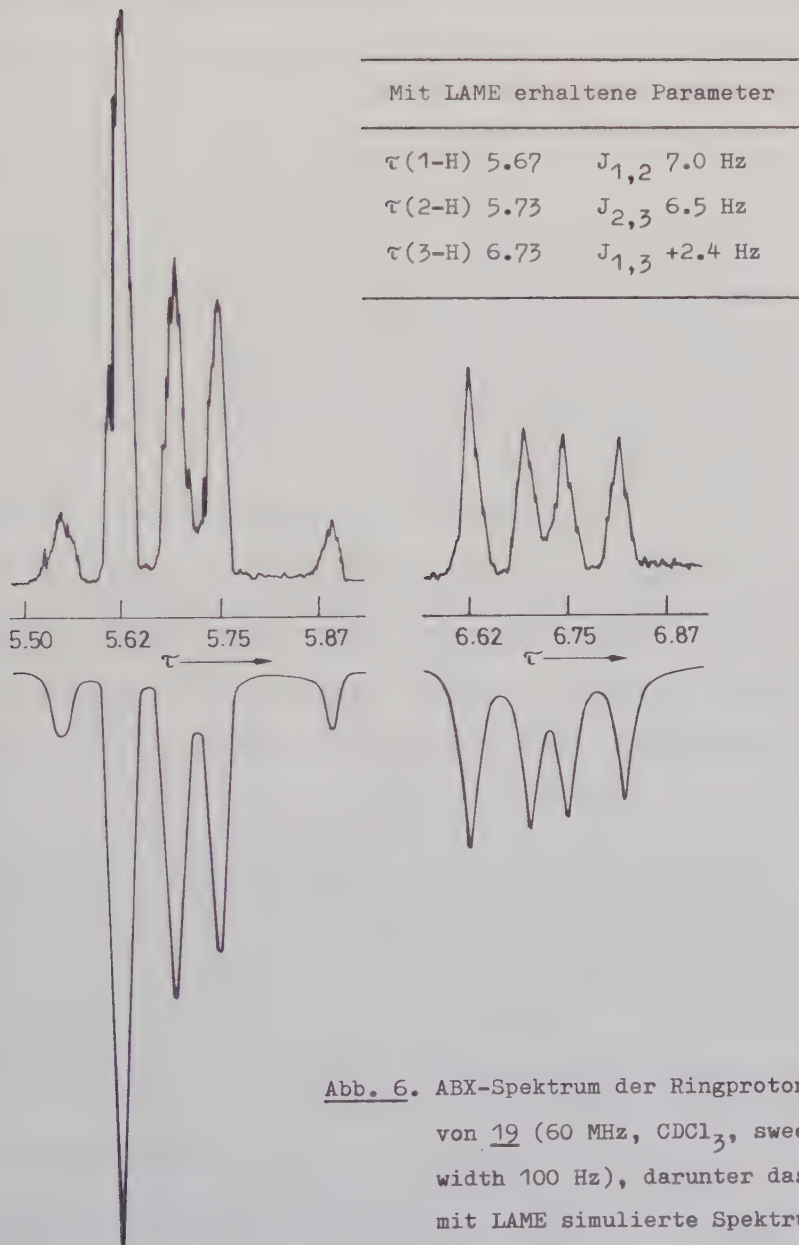
Abb. 5. ^1H -NMR-Spektrum von r-1,t-2-Diäthoxy-c-3,4,4-tricyan-cyclobutan (19) in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

Im Spektrum des Addukts 19 ergeben sich für die effektiven Larmorfrequenzen des AB-Teils nach Gl. (1) folgende Werte:

$$\nu_a^* = 258.6 \text{ Hz und } 261.0 \text{ Hz}$$

$$\nu_b^* = 259.2 \text{ Hz und } 252.9 \text{ Hz}$$

Während ein Paar mit $\nu_a^* = 261.0$ und $\nu_b^* = 252.9$ Hz noch deutlich unterschiedliche Larmorfrequenzen aufweist - als Folge davon wird ein normales AB-Teilspektrum beobachtet - ist beim anderen Paar die Separierung mit $\nu_a^* = 258.6$ und $\nu_b^* = 259.2$ Hz



sehr klein geworden. Das Erscheinungsbild eines AB-Spektrums hängt charakteristisch vom Verhältnis $J/\nu_0 \delta$ ab. Für das erste AB-Teilspektrum von 19 ergibt sich dieses Verhältnis zu ungefähr 1, für das zweite errechnet man dagegen einen Wert von etwa 10. Wie das einfache AB-Spektrum zum A_2 -Spektrum degeneriert, wenn das Verhältnis $J/\nu_0 \delta$ sehr groß geworden ist, so tritt auch hier die Entartung eines AB-Teilspektrums zum A_2 -Systems ein. Eine näherungsweise Analyse des Spektrums nach der Methode der effektiven Larmorfrequenzen ist zwar möglich ⁷¹, genauere Werte liefert aber wiederum die iterative Simulation mit dem Rechenprogramm LAME 8 ⁷² (Abb. 6).

Da vicinale Kopplungskonstanten in Vierringen stets positiv gefunden wurden ⁶⁵, scheidet eine Umkehrung der Vorzeichen aller Kopplungskonstanten in 18 und 19 aus. Damit weist die in 18 zu 0.9 Hz errechnete 1,3-Kopplung negatives, die in 19 zu 2.4 Hz gefundene Kopplung positives Vorzeichen auf. Somit müssen die Protonen an C-1 und C-3 nach GAMBA und MONDELLI ⁷⁰ in 18 trans-ständig, in 19 cis-ständig sein.

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen in 18 und 19, so erkennt man, daß 1-H wenig, 2-H gar nicht, 3-H jedoch erheblich differiert. Bezieht man 16 und 17 - hier fehlt die 2-ständige Äthoxygruppe - in den Vergleich ein (Tab. 9), wird man gewahr, daß das 3-H in 19 unter dem Einfluß des trans-vicinalen 2-Äthoxyls eine kräftige Hochfeldverschiebung erfährt.

Lassen sich die an 18 und 19 gewonnenen Erkenntnisse zur Konfigurationsermittlung anderer Addukte nützen? Als Kriterien bieten sich $\tau(3-H)$ und $J_{1,3}$ an. Bei der Analyse der NMR-Daten des

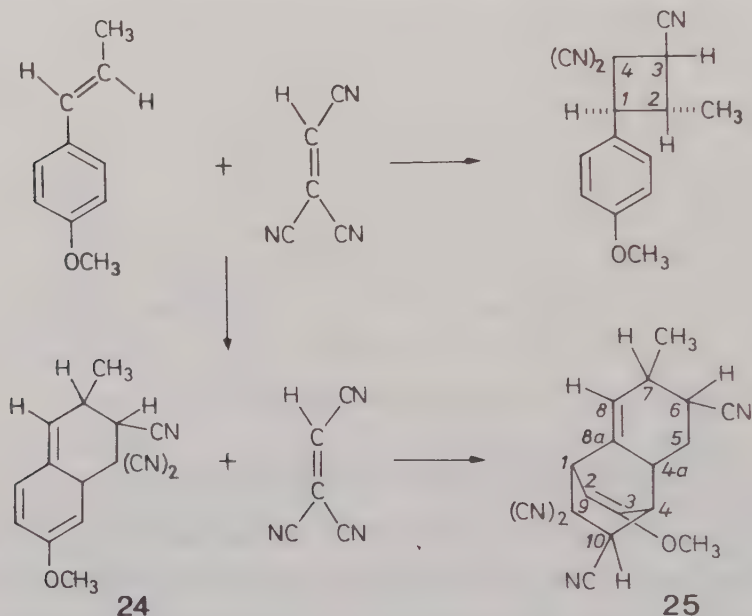
Isomerenpaares 16 und 17 muß man leider erkennen, daß $\tau(3\text{-H})$ viel weniger verschieden ist als im Adduktpaar 18/19 und eine Long-range-Kopplung nur in 16 auftritt. '

Die Konfiguration des Isomerenpaares 22/23 läßt sich festlegen unter Benützung des bereits zitierten Kriteriums der Hochfeldverschiebung durch cis-vicinale Alkylgruppen. Zwar läßt sich bei beiden Addukten nicht entscheiden welches der Signale 1-H und welches 3-H angehört - nach erster Ordnung erwartet man für beide Protonen Dubletts - doch sind in 23 beide Signale um 0.2 bis 0.3 ppm nach höherem Feld verschoben. Daraus schließt man auf die cis-Stellung des 3-H bezüglich der 2-Methylgruppe, in 22 muß demzufolge die trans-Stellung vorliegen.

d. 2:1-Addukt aus Tricyanäthylen und trans-Anethol

Setzt man Tricyanäthylen mit Anethol in Acetonitril um, so erhält man neben den beschriebenen 1:1-Isomeren 22 und 23 7% eines 2:1-Addukts, das im weniger polaren Solvens Essigester mit 48 % Reinausbeute zum Hauptprodukt wird. Das NMR-Spektrum der Verbindung ist so kompliziert, daß die Konstitution daraus nicht ohne weiteres abgeleitet werden kann. Überraschenderweise fehlen die Aromatensignale; stattdessen findet man im olefinischen Bereich ein Multiplett bei $\tau = 3.85$ und ein Doppeldublett ($J = 2.4$ Hz und 6 Hz) bei $\tau = 4.48$. Das UV-Spektrum, das kein Maximum oberhalb 200 nm besitzt, beweist, daß konjugierte Doppelbindungen fehlen. Eine intensive IR-Bande bei 1640 cm^{-1} läßt auf eine Enoläther-Struktur schließen. Im eigenen Versuch wurde festgestellt, daß das 2:1-Addukt nicht durch Umsetzung der 1:1-Verbindung mit Tricyanäthylen erhältlich ist.

Die Summe dieser Informationen sowie einige später zitierte Literaturbefunde lassen folgende Deutung des Reaktionsablaufs plausibel erscheinen. Bei der Reaktion des Tricyanäthylens mit



Anethol findet eine Konkurrenz zwischen dipolarer 2+2-Cycloaddition und konzertierter 4+2-Cycloaddition unter Einbeziehung des aromatischen Systems statt. Während letztere wenig solvensabhängig ist, erfährt erstere in polaren Solventien eine kräftige Förderung. In Acetonitril dominiert damit die 2+2-, in Essigester die 4+2-Cycloaddition. Das aus der Diels-Alder-Reaktion hervorgehende cis-Dien 24 addiert in einer raschen Folgereaktion ein weiteres Molekül Tricyanäthylen unter Bildung des 2:1-Addukts 25. Letztere Addition scheint sich regiospezifisch zu vollziehen, da der scharfe Schmelzpunkt von 25 auf ein einheitliches Produkt schließen läßt.

4+2-Cycloadditionen unter Einbeziehung des aromatischen Systems sind aus der Literatur bekannt. So bilden sich aus 1-Vinyl-naphthalin ⁷³ und Derivaten des 2-Vinyl-naphthalins ⁷⁴ bei der Umsetzung mit TCNE Diels-Alder-Addukte. ALDER und SCHMITZ-JOSTEN ⁷⁵ erhielten aus Maleinsäureanhydrid und Styrol ein 2:1-Addukt, dessen Entstehung über eine zweimalige Diels-Alder-Addition erklärt wird. Auch Azodicarbonester ⁷⁶ und Hexafluorthioacetone ⁷⁷ gehen 4+2-Cycloadditionen mit Styrol und Styrolderivaten und anschließender Zweitaddition des Dienophils ein.

1. Beiträge zum stereochemischen Ablauf der 2+2-Cycloaddition

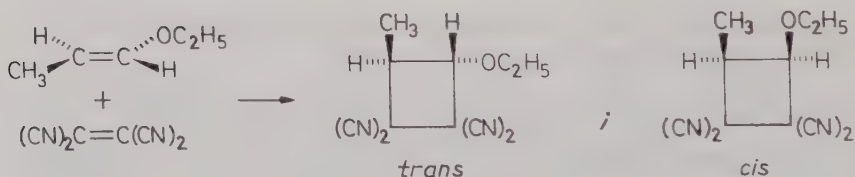
Zahlreiche Untersuchungen zum sterischen Ablauf polar zweistufiger Reaktionen liegen vor ^{16,20,38,39}. Die eingangs erwähnte Cycloaddition des TCNE an Anethol in Acetonitril überrascht: Das cis-Isomere soll 49% trans-Addukt liefern, während die trans-Form vollkommen stereospezifisch reagiert ¹⁶. Ich überzeugte mich davon, daß das letztere zutrifft.

Auch den stereospezifischen Ablauf der Addition von Malein- und Fumarsäuredinitril an Tetramethoxyäthylen ²⁰ konnte ich bestätigen; im NMR war stets nur ein Isomeres nachweisbar. In künstlichen Gemischen waren jeweils 2% an "falschen" Isomeren eindeutig zu erkennen. Diese Cycloadditionen müssen somit mit einer Stereospezifität von $\geq 98\%$ verlaufen.

HUISGEN und STEINER ³⁹ fanden bei der Reaktion des Äthyl-trans-propenyläthers mit TCNE in Acetonitril bei 20°C 23% cis-Addukt. Eine Versuchsreihe am gleichen System sollte Aufschluß über die

Temperaturabhängigkeit des sterischen Ablaufs geben. Da die Versuche mit zwei Äquivalenten Enoläther ausgeführt wurden, sind die gefundenen nicht-stereospezifischen Anteile geringer als bei den Versuchen von STEINER, der mit geringem TCNE-Überschuß gearbeitet hatte. Die Konzentrationsabhängigkeit der Stereochemie resultiert aus der Reversibilität der Zwitterion-Bildung ⁴⁰.

Tab. 11. Sterischer Ablauf der Cycloaddition des Tetracyanäthylens an Äthyl-trans-propenyläther in Acetonitril in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur



Temperatur (°C)	<u>trans</u> -Addukt %	<u>cis</u> -Addukt %
40	84	16
20	84	16
0	83	17
-30	86	14
-40	89	11

Der sterische Ablauf ist überraschend wenig von der Temperatur abhängig (Tab. 11). Eine geringfügige Schwankung liegt innerhalb der Fehlergrenze der NMR-Bestimmung ($\pm 1\%$). Erst die Annäherung an den Erstarrungspunkt des Acetonitrils führt zu einer Erhöhung

der Stereospezifität. Man darf daraus schließen, daß die Aktivierungsentropien von Ringschluß und Rotation im Zwitterion ähnlich sind. Da es sich um zwei intramolekulare Reaktionen handelt, sind nur geringfügige $\Delta S^\ddagger$ -Werte zu erwarten.

Die Stereochemie der Reaktion von 1,1-Dicyanäthylen mit Methyl-cis- und trans-propenyläther wurde untersucht. Leider waren polare Lösungsmittel wie Acetonitril und Aceton für Umsetzungen des 1,1-Dicyanäthylens ungeeignet, da es in diesen Solventien zu rascher Polymerisation kommt. Bei der Reaktion im unpolaren Benzol waren Addukte, bei denen Inversion eingetreten war, im NMR eben noch erkennbar (ca 2%). STEINER hatte bei den entsprechenden Reaktionen des Tetracyanäthylens 3% Inversion beim trans- und 5% Inversion beim cis-Enoläther festgestellt. Die Fehlergrenze der Daten erlaubt somit nicht einmal eine Aussage, ob 1,1-Dicyanäthylen mit höherer oder geringerer Stereospezifität als TCNE reagiert.

5. Geschwindigkeitsvergleich der Polycyanäthylene bei der Cycloaddition an 1-Methoxy-isobuten

1. Meßmethoden

a. Photometrische Messung

TCNE und Tricyanäthylen bilden mit Enoläthern farbige EDA-Komplexe. Bei Verwendung von mindestens 10 Äquivalenten Enoläther ist die im Zuge der Reaktion erfolgende Konzentrationsabnahme des Polycyanolefins der Extinktionsabnahme des EDA-Komplexes streng

proportional. Mit Hilfe eines lichtelektrischen Photometers lassen sich die Reaktionen bequem und mit großer Genauigkeit kinetisch verfolgen. Zu Verfärbungen führende Nebenreaktionen treten bei TCNE kaum auf, bei Tricyanäthylen lassen sie sich durch Verwendung hochreiner Additions Komponenten vermeiden. Die Cycloadditionen der Polycyanäthylene folgen mit dem erwähnten Enoläther-Überschuß der pseudoersten Ordnung; Division von $k_1\psi$ durch die Enoläther-Konzentration ergibt die Additionskonstante k_2 der bimolekularen Reaktion. Es sei schon hier darauf hingewiesen, daß k_2 eine Bruttokonstante ist, die sich als Funktion mehrerer Konstanten darstellt.

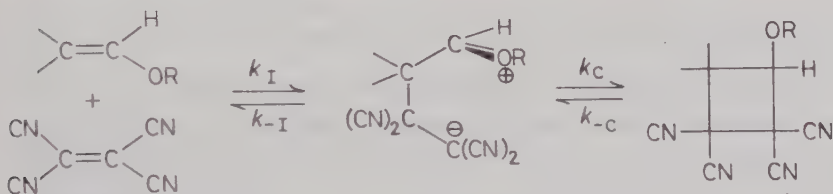
b. NMR-Messung

Charge-Transfer-Banden der 1,1-Dicyanäthylen-Enoläther-Komplexe liegen offenbar so kurzwellig, daß in Benzol eine photometrische Messung nicht gelang. Man mußte damit auf eine NMR-Methode zurückgreifen.

Die häufig verwendete Technik, Reaktionen direkt im NMR-Rohr zu verfolgen, konnte wegen störender Bandenüberlappungen nicht angewendet werden; außerdem hätten die um Zehnerpotenzen gegenüber der UV-Messung bei Tetra- und Tricyanäthylen geänderten Konzentrationen den Vergleich erschwert. Ich wählte daher eine Einzelprobentechnik bei Konzentrationen ähnlich denen der photometrischen Messung der anderen Polycyanäthylene. Das Abstoppen der nicht allzu schnellen Reaktion erfolgte durch rasches Abdestillieren von Enoläther und Solvens.

2. Bruttokonstante und Partitionskoeffizient

Aus den Untersuchungen STEINERS geht hervor, daß bei den Cycloadditionen des Tetracyanäthylens an Enoläther die Bildung der zwitterionischen Zwischenstufe geschwindigkeitsbestimmend ist. Im Solvens Acetonitril wurde nachgewiesen, daß der 1,4-Dipol über etwa gleich hohe Barrieren cyclisiert und zurück in die Komponenten dissoziiert. Zwar ist auch die Cyclisierung reversibel, doch kann von der sehr langsamen Ringöffnung hier abgesehen werden. Damit ergibt sich für TCNE das folgende kinetische Schema, das auch für die anderen Polycyanoolefine Gültigkeit besitzen sollte.



Die experimentelle Bruttokonstante k_2 ergibt sich als Produkt aus der Bildungskonstanten der dipolaren Zwischenstufe (k_I) und dem Partitionskoeffizienten der Hochenergie-Zwischenstufe zu erkennen (Gl. 2).

$$\frac{-d[\text{TCNE}]}{dt} = k_2 [\text{TCNE}] [\text{Enoläther}]$$

$$k_2 = k_I \frac{k_c}{k_{-I} + k_c} \quad (2)$$

Der Einfluß struktureller Variation des Polycyanoolefins auf den Partitionskoeffizienten ist schwer abzuschätzen. Für die weitere Behandlung sei deshalb vereinfachend angenommen, daß die Änderung nur in k_I , der Dipol-Bildungskonstanten, erfolgt. Die weiter unten gezogenen Schlüsse sind auch dann noch vertretbar, wenn sich k_I und Partitionskoeffizient in systematischer Weise mit der Struktur ändern. Die klare Beziehung von Enoläther-Struktur und Geschwindigkeit der TCNE-Addition ⁴³ rechtfertigt diese Annahme.

3. Ergebnisse und Diskussion

Aus Tab. 12 entnimmt man, daß sich die experimentellen k_2 -Werte nur über wenig mehr als eine Zehnerpotenz erstrecken. Eine scheinbare Diskontinuität - Tricyanäthylen als langsamster Vertreter - wird beseitigt, wenn man für TCNE den statistischen Faktor von 0.5 berücksichtigt. Dieser Faktor ergibt sich aus der Möglichkeit zu beidseitigem Angriff auf TCNE, während die beiden anderen Polycyanoolefine nur jeweils am C-2 unter Zwitterion-Bildung angegriffen werden. Die korrigierten k-Werte sinken beim Übergang von 1,1-Dicyan- zu Tetracyanäthylen.

Tab. 12. Konstanten der Cycloaddition von Polycyanäthylenen an 1-Methoxy-isobuten bei 25°C in Benzol

Polycyanäthylen	$10^5 \cdot k_2$ (1/mol·s)	$10^5 \cdot k_2$ (1/mol·s) statist. korr.	rel. Geschwindig- keitskonstante
1,1-Dicyanäthylen	31.6	31.6	16.0
Tricyanäthylen	2.39	2.39	1.20
Tetracyanäthylen	3.97	1.98	1.00

Die Daten der Tab. 12 erhalten ihren besonderen Reiz durch Vergleich mit der dienophilen Aktivität der Polycyanoolefine in der Diels-Alder-Reaktion. Hier steigt die Aktivität mit der Zahl der Cyanreste an (Tab. 13), und zwar mit einer anderen Größenordnung. Tetracyanäthylen vereinigt sich 1000 mal rascher mit Cyclopentadien und 100 000 mal rascher mit 9,10-Dimethylantracen, als 1,1-Dicyanäthylen dies tut. Was ist die Ursache dieses auffallenden Phänomens?

Tab. 13. Geschwindigkeitskonstanten der Diels-Alder-Additionen von Polycyanoolefinen in Dioxan bei 20°C 8,78,79

Cyanoolefin	Cyclopentadien	9,10-Dimethylantracen
	$10^5 \cdot k_2$ (l/mol·s)	$10^5 \cdot k_2$ (l/mol·s)
Acrylnitril	1.04	0.89
Maleinsäuredinitril	91.0	131
Fumarsäuredinitril	81.0	139
1,1-Dicyanäthylen	45 500	127 000
Tricyanäthylen	480 000	5 900 000
Tetracyanäthylen	43 000 000	13 000 000 000

Die Diels-Alder-Reaktion verläuft als Synchronreaktion mit großer negativer Aktivierungsentropie und mäßiger Aktivierungsenthalpie⁷⁸ über einen frühen Übergangszustand, der gemäß dem Hammond-Prinzip⁸⁰ reaktanten-ähnlich ist. Reaktionen dieses Typs bieten die Möglichkeit der Struktur-Geschwindigkeits-Korrelation mit Hilfe der MO-Störungstheorie⁸¹⁻⁸⁴. Bei Annäherung von Dien und Dienophil treten die π -Systeme in energie-

tische Wechselwirkung. Bei Beschränkung auf die Grenzorbitale ergibt die Störungstheorie zweiter Ordnung die Gleichung (3) für den Energiegewinn bei der Schaffung der Molekülorbitale des Übergangszustandes. Die beiden Terme entsprechen den beiden HO-LU-Wechselwirkungen; die Energiedifferenzen gehen in den



$$\Delta E = \frac{[c_{Ho1}c_{Lu1} + c_{Ho2}c_{Lu4}]^2 \beta^2}{E_{Ho(Dienophil)} - E_{Lu(Dien)}} + \frac{[c_{Ho1}c_{Lu1'} + c_{Ho4}c_{Lu2'}]^2 \beta^2}{E_{Ho(Dien)} - E_{Lu(Dienophil)}}$$

Nenner ein, d.h. der Energiegewinn ist umgekehrt proportional zur energetischen Separierung der wechselwirkenden Molekülorbitale. Die Atomorbitalkoeffizienten c_1, c_1' usw. geben die Amplitude der stehenden Welle von HO und LU am Ort des betreffenden Atoms wieder; die Quadrate sind den auf 1.0 normierten Elektronendichten des Molekülorbitals gleichzusetzen. β ist das von der Entfernung abhängige Resonanzintegral für die Schaffung der beiden neuen CC- σ -Bindungen.

Eine Diels-Alder-Reaktion mit "normalem" Elektronenbedarf - um eine solche handelt es sich bei der Addition von Polycyanäthylenen an Diene - läßt sich durch das Schema der Abb. 7 repräsentieren. ΔE_I und ΔE_{II} stellen den ersten bzw. zweiten Term der Gl. (3) dar. Ersichtlich ist bei der normalen Diels-Alder-Reaktion der zweite Term von größerer Bedeutung, da $HO_{(Dien)}$ und $LU_{(Dienophil)}$ energetisch weniger separiert sind als $HO_{(Dienophil)}$ und $LU_{(Dien)}$.

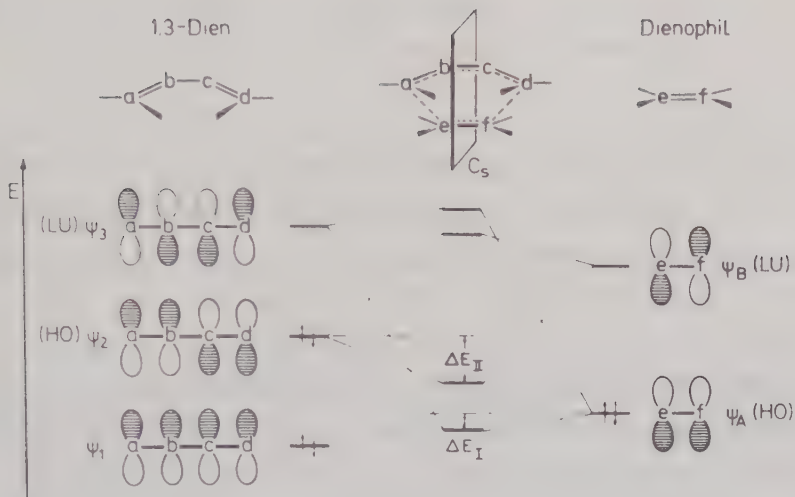
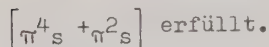


Abb. 7. Orbitalwechselwirkungsschema einer Diels-Alder-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf

Steigende Zahl von Nitrilgruppen in einem Olefin führt zu zunehmender Absenkung des LUMO. Aus dem damit verringerten Abstand von $HO_{(Dien)}$ und $LU_{(Dienophil)}$ resultiert ein größeres ΔE_{II} und damit höhere Reaktionsgeschwindigkeit; der Zuwachs in ΔE_{II} übersteigt nämlich der Verlust in ΔE_I .

Die Gl. (3) bietet die Extrapolation des ersten differentiellen Wechselwirkungsschritts auf der Reaktionskoordinate auf den Übergangszustand. Im Zuge der fortschreitenden Rehybridisierung im "Supersystem" aus Dien und Dienophil ändern sich laufend die Eigenschaften der MOs, umso mehr, je später der Übergangszustand liegt. Nur eine Schar von Reaktionen mit frühem Transition state erlaubt eine erfolgreiche Korrelation der "Störungen" mit den

Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten. Diese Voraussetzung ist bei der konzertierten, symmetrie-erlaubten Reaktion



Offensichtlich versagt das störungstheoretische Modell aber bei der 2+2-Cycloaddition von Polycyanäthylenen. Diese Reaktion ist zwar insgesamt exotherm; der geschwindigkeitsbestimmende erste Schritt, die Bildung der dipolaren Zwischenstufe, ist jedoch stark endotherm. Der Übergangszustand liegt daher spät; die Voraussetzung für die Anwendung der MO-Störungstheorie ist nicht mehr gegeben. Aus einer Betrachtung der dipolaren Zwischenstufe, welche dem Übergangszustand ähnlich ist, sollte die gefundene Reaktivitätsabstufung eher erklärbar sein als mit der MO-Wechselwirkung der Reaktanten.

Im 1,4-Dipol ist die Stabilisierung der Ladungszentren entscheidend. STEINER³² hat gezeigt, welche Auswirkungen die Variation des Enoläthers und damit die Stabilisierung der positiven Ladung im Übergangszustand auf die Geschwindigkeitskonstante hat. Die Variation des Polycyanoolefins sollte den Einfluß der Stabilisierung der negativen Ladung zeigen. Acrylnitril und 1,2-Dicyanäthylene, welche im Zwitterion die negative Ladung nur über eine Nitrilgruppe delokalisieren können, reagieren noch nicht mit Enoläthern. Entscheidend ist die Stellung von zwei Nitrilgruppen an einem C-Atom, die eine Malodinitril-Aniongruppe in der Zwischenstufe ermöglicht. Tetra-, Tri-, und 1,1-Dicyanäthylen lassen mit Enoläthern somit 1,4-Dipole vergleichbarer Ladungsstabilisierung erwarten; die Reaktivität dieser Cyanäthylene sollte in der 2+2-Cycloaddition viel weniger unterschiedlich

sein als in der Diels-Alder-Reaktion.

Nitrilgruppen, die im 1,4-Dipol nicht endständig auftreten, können sich nicht an der Mesomerie beteiligen und wirken eher reaktionshemmend. Letzterer Effekt kann sowohl durch sterische Einflüsse als auch durch Verlust an Konjugationenergie, die im Grundzustand 2.3 kcal für die Nitrilgruppe beträgt⁸⁵, erklärt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die Geschwindigkeitsfolge der Polycyanäthylene bei der 2+2-Cycloaddition im Vergleich zur 4+2-Cycloaddition nur im Bild eines Reaktionsablaufs über eine Hochenergie-Zwischenstufe deuten läßt. Das Versagen des störungstheoretischen Modells kann als Diagnostikum für den späten Übergangszustand und damit für den zweistufigen Reaktionsverlauf gewertet werden. Daß die Blockierung der Konjugation einer oder zweier Cyanreste in der zwitterionischen Zwischenstufe nicht zu stärkerem Absinken der RG-Konstanten des Tri- und Tetra-cyanäthylens führt, geht wohl auf den gegenläufigen Effekt der Orbitalenergien zurück. Nur in der qualitativen Diskussion ist es praktisch, von zwei gegenläufigen Effekten (Konjugations-Schwächung im Transition-state und MO-Energie der Reaktanten) zu sprechen. In Wirklichkeit enthält die sukzessive Änderung der MO-Energien beim Weg auf der Reaktionskoordinate beides.

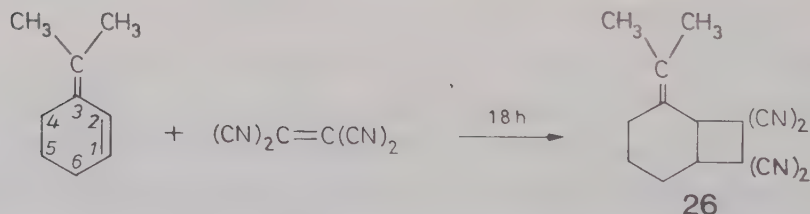
F. Polycyanoolefine und 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen

a. Reaktionen von 3-Methylen-cyclohexen-Derivaten mit TCNE

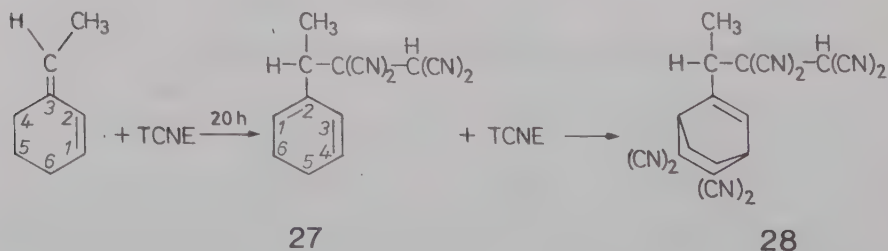
Trans-fixierte 1,3-Diene sind zu 2+2-Cycloadditionen mit TCNE befähigt, eine Reaktion für die ein zweistufig polarer Mechanismus anzunehmen ist; die Zwischenstufe birgt ein Allylkation.

3-Methylen-cyclohexen-Derivate, Vertreter dieses Verbindungstyps, zeigen ein komplexes Verhalten, das von der Methylsubstitution an den Termini des Diensystems abhängig ist. BARTLETT¹⁶ fand drei verschiedene Reaktionswege.

2+2-Cycloaddition an die endocyclische Doppelbindung tritt ein, wenn die exocyclische Doppelbindung zwei Methylgruppen trägt.

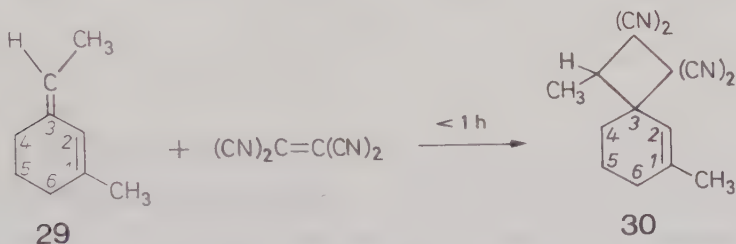


Bei Wegnahme eines oder beider Substituenten bevorzugt das System die Reaktion nach dem *En*-Mechanismus⁸⁶. Das primär



entstehende Dien 27 wird nicht isoliert, da es rasch eine Diels-Alder-Reaktion mit TCNE zum 2:1-Addukt 28 eingeht.

Methylsubstitution in der 1-Position aktiviert die exocyclische Doppelbindung zur 2+2-Cycloaddition, wobei eine exocyclische Methylgruppe nicht stört.



Die von FARLETT untersuchte Reaktion des letztgenannten Typs wurde am System des 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexens nachgearbeitet, da in Lit. 16 keine näheren Einzelheiten (Spektren usw.) über die erhaltenen Verbindungen aufgeführt sind. Dabei konnte die Struktur des TCNE-Addukts 30 bestätigt werden.

Das NMR-Spektrum zeigt das durch Allylkopplung verbreiterte Singulett des 2-H bei $\tau = 4.58$; das Cyclobutan-Ringproton erscheint als Quartett ($J = 7.0$ Hz) bei $\tau = 6.78$. In den Cycloaddukten aus Enoläthern und TCNE fand STEINER das entsprechende Ringproton jeweils im Bereich zwischen $\tau = 6.14$ und 7.10 . Die am ungesättigten C-Atom stehende Methylgruppe absorbiert bei $\tau = 8.17$ (Singulett), während die am Vierring stehende Methylgruppe als Dublett ($J = 7.0$ Hz) bei $\tau = 8.63$ erscheint.

Das beschriebene NMR-Spektrum ist weder vereinbar mit einer

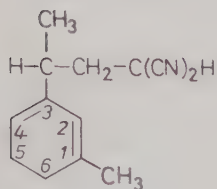
Struktur analog 27 - hier wären zwei olefinische Protonen vorhanden (Methylgruppe am C-4) - noch mit einem 2:1-Addukt analog 28 - hier müßte bei tiefem Feld neben dem olefinischen Proton noch das Proton der Tetracyanäthyl-Einheit absorbieren. Bei den später beschriebenen Abfangacetalen erschien das entsprechende Proton zwischen $\tau = 4.22$ und 4.93 (in CDCl_3).

Eine Addition an die endocyclische Doppelbindung von 29 kann ebenfalls ausgeschlossen werden. Das exocyclische olefinische Proton im Addukt des Typs 26 (eine Methylgruppe ist durch H zu ersetzen) müßte in diesem Fall eine vicinale Kopplung mit der Methylgruppe aufweisen; in 29 beträgt diese 7.0 Hz. Tatsächlich beobachtet man aber beim Signal des olefinischen Protons nur die erwähnte Verbreiterung durch Allylkopplung, während die vicinale Kopplung, mit $J = 7.0$ Hz in der erwarteten Größe, beim Signal bei $\tau = 6.78$ auftritt. Dieses Signal muß seiner chemischen Verschiebung nach aber eindeutig einem Proton am gesättigten C-Atom zugeordnet werden.

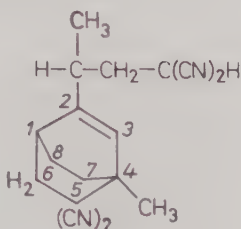
b. Reaktion von Tri- und 1,1-Dicyanäthylen mit 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen

Die mit TCNE zum 2+2-Cycloaddukt führende Verbindung 29 zeigt mit Tri- und 1,1-Dicyanäthylen ein abweichendes Reaktionsverhalten. Bei der Umsetzung mit 1,1-Dicyanäthylen in Benzol erhielt man ein Produktgemisch, das durch präparative Dickschichtchromatographie aufgetrennt wurde. Als Hauptprodukte traten die durch NMR-, IR-, und UV-Spektren sowie durch Analyse gesicherten Verbindungen 31 und 32 auf. Ein nur in geringer Menge isoliertes aromatisches Produkt, vermutlich der Struktur 33, dürfte

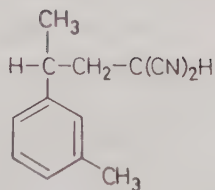
aus 31 durch Autoxidation entstanden sein.



31



32



33

Das 1:1-Addukt 31 zeigt im NMR-Spektrum die Signale der beiden olefinischen Protonen als gemeinsames Multipllett im Bereich $\tau = 4.4$ bis 4.7 . Im 2:1-Addukt 32 ist nur noch ein ungesättigtes Proton vorhanden, das bei $\tau = 4.28$ als leicht verbreitertes Singulett (Allylkopplung) erscheint. Das Seitenketten- β -H absorbiert mit τ -Werten von 6.40 in 31 und 6.28 in 32 im Vergleich zu den weiter unten beschriebenen, von 1,1-Dicyanäthylen abgeleiteten Acetalen relativ hoch. Vermutlich wird der ungefähr 0.7 ppm betragende Hochfeld-Shift durch die Stellung im diamagnetischen Abschirmkegel der Doppelbindungen ausgelöst. Sowohl in 31 als auch in 32 erscheint das Seitenketten- β -H als X-Teil eines ABX-Spektrums; die benachbarten 2-H sind infolge des Asymmetrie-zentrums am Seitenketten-C-1 diastereotop. Aufschlußreich sind auch die chemischen Verschiebungen der Ring-Methylgruppen; in 31 $\tau = 7.93$, in 32 $\tau = 8.48$. Der Hochfeld-Shift in 32 ist auf den Verlust der Stellung am ungesättigten C-Atom zurückzuführen.

Das konjugierte Diensystem im 1:1-Addukt wird weiterhin bewiesen vom UV-Spektrum ($\lambda_{\max} = 248$ nm, $\log \epsilon = 3.66$) und vom IR-Spektrum, das charakteristische Banden bei 1605 und 1655 cm^{-1}

aufweist. Die Verbindung 32 zeigt im UV-Spektrum keine Absorption oberhalb 200 nm, im IR erscheint die Bande der isolierten Doppelbindung bei 1638 cm^{-1} .

31 ließ sich mit überschüssigem 1,1-Dicyanäthylen in 32 überführen. Damit ist es nicht verwunderlich, daß das Verhältnis von 1:1- und 2:1-Addukt vom Verhältnis der eingesetzten Komponenten abhängig war; verwandte man zwei Moläquivalente 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen, so entstanden 31 und 32 in Benzol im Verhältnis von ungefähr 1:1. Der Versuch mit 1.37 Äquivalenten 29 erbrachte 31 und 32 im 39:61-Verhältnis; Übergang zu Methylenchlorid hatte keine einschneidende Änderung zur Folge.

Die Bildung von 31 aus den Reaktanten ist als En-Reaktion zu formulieren; die nachfolgende Diels-Alder-Addition eines weiteren Moleküls 1,1-Dicyanäthylen liefert 32. Da letztere Reaktion offenbar nur wenig schneller als die einleitende En-Reaktion ist, kann 31 gefaßt werden. Bei En-Reaktionen des Tetracyanäthylens wurde von BARTLETT¹⁵ stets nur das 2:1-Addukt gefunden, da die Diels-Alder-Reaktion mit dem Primäraddukt sehr schnell nachfolgte.

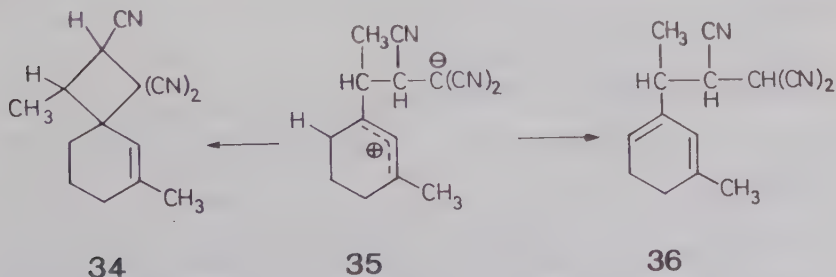
Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Tetra- und 1,1-Dicyanäthylen gegenüber dem Dien 29 bot Anlaß, auch die Reaktion des Tricyanäthylens zu untersuchen. Würden hier En-Reaktion und 2+2-Cycloaddition nebeneinander auftreten?

Die Frage ließ sich qualitativ mit Hilfe der UV-Spektroskopie beantworten. 31 zeigt im UV-Spektrum (Acetonitril) ein Maximum bei 248 nm ($\epsilon = 4600$), während 32 keine Absorption in diesem

Bereich aufweist. Das aus der Umsetzung von Tricyanäthylen mit 29 in Benzol erhaltene Rohprodukt zeigte ein Maximum bei 251 nm ($\epsilon = 3200$). Tricyanäthylen mußte demnach in Benzol ebenfalls weitgehend zum En-Produkt 36 reagiert haben. Führt man die Reaktion in Acetonitril durch, so zeigte das UV-Spektrum des Rohprodukts zwar immer noch ein Maximum bei nahezu unveränderter Wellenlänge, die Extinktion war jedoch auf den zehnten Teil gefallen.

Als plausible Erklärung bietet sich die Annahme einer konkurrierenden 2+2-Cycloaddition zu 34, die von der Polarität des Solvens kräftiger gefördert wird als die wenig solvensabhängige En-Reaktion zu 36. Zwar würde auch die bevorzugte Bildung des 2:1-Addukts in Acetonitril die verringerte Extinktion erklären, dagegen spricht jedoch die Tatsache, daß En-Reaktion und Diels-Alder-Addition von der Polaritätsänderung des Solvens normalerweise gleich gering beeinflußt werden. Bei 1,1-Dicyanäthylen hatte sich das Produktverhältnis beim Wechsel des Lösungsmittels kaum geändert.

Angeichts des provisorischen Charakters, den die Experimente noch tragen, bedürfen die mechanistischen Rückschlüsse noch



einer gewissen Reserve. Es ist denkbar, daß die En-Reaktion, die normalerweise konzertiert abläuft, mit Polycyanäthylenen die Stufe des Zwitterions vom Typ 35 passiert; des gleichen Zwitterions, das auch als Zwischenstufe der 2+2-Cycloaddition durchlaufen wird. Es ist schwer vorauszusagen, wie sich die Solvenspolarität auf das Verhältnis der konkurrierenden Folge-reaktionen von 35 aus, Ringschluß und Protonenverschiebung, auswirken wird.

c. Kinetik der Reaktion von Polycyanäthylenen mit 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen

Alle drei Polycyanoolefine bilden mit dem Dien 29 EDA-Komplexe, deren Verschwinden die Geschwindigkeitsmessung ermöglicht. Die Extinktionsabnahme wurde im Falle des Tetra- und Tricyanäthylens photometrisch bei 420 nm, bei 1,1-Dicyanäthylen UV-spektroskopisch bei 340 nm verfolgt. Bei 1,1-Dicyanäthylen wurde zusätzlich eine Messung mit NMR-Konzentrationsbestimmung vorgenommen, wobei Tetramethoxyäthylen als Abstoppreagens diente. Über die Methoxy-Signale des augenblicklich gebildeten 2+2-Cycloaddukts bestimmte man jeweils das unverbrauchte 1,1-Dicyanäthylen. Die Verwendung von zehn Äquivalenten 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen ermöglichte die Auswertung nach dem Gesetz der pseudoersten Ordnung. Die bei 1,1-Dicyanäthylen und wohl auch bei Tricyanäthylen der Primäraddition folgende Diels-Alder-Reaktion fiel unter diesen Bedingungen kaum ins Gewicht und wurde vernachlässigt.

In den unterschiedlichen Solvenseffekten der Reaktionen von TCNE und 1,1-Dicyanäthylen könnten sich die verschiedenen

Reaktionsabläufe widerspiegeln.

Tab. 14. Additionskonstanten von Polycyanäthylenen an 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen bei 25°C

Polycyanäthylen	Lösungsmittel	$k_2 \cdot 10^3$ (l/mol·s)
Tetracyanäthylen	Benzol	14.4
Tetracyanäthylen	Methylenchlorid	sehr schnell ($t_{1/2} < 1s$)
Tricyanäthylen	Benzol	5.56
1,1-Dicyanäthylen	Benzol (NMR)	1.47
1,1-Dicyanäthylen	Benzol (UV)	1.69
1,1-Dicyanäthylen	Methylenchlorid	8.14

Während die 2+2-Cycloaddition um einen Faktor von wenigstens 200 schneller wird, wenn man von Benzol zu Methylenchlorid übergeht, erfährt die En-Reaktion nur eine fünffache Reaktionsbeschleunigung. Solvenseffekte in dieser Größe werden bei konzertierten Reaktionen gefunden. So ermittelte SAUER⁸ bei der Diels-Alder-Reaktion von 1,1-Dicyanäthylen mit 9,10-Dimethyl- und 9-Methylantracen beim Übergang von Toluol zu Methylenchlorid jeweils eine Geschwindigkeitszunahme um einen Faktor von 2.7. Die konzertierte En-Reaktion ist orbitalsymmetrienerlaubt; der Übergangszustand der Mehrzentrenreaktion ähnelt dem der Diels-Alder-Reaktion.

Andererseits begegnen die von Anfang an getrennten Energieprofile - für die 2+2-Cycloaddition der Weg über das Zwitterion, konzertierter Ablauf der En-Reaktion - massiven Widersprüchen.

Wie für die Diels-Alder-Reaktion wäre auch für die En-Reaktion früher Übergangszustand und HO-LU-Kontrolle seitens der Reaktanten zu erwarten. Wenn schon bei 1,1-Dicyanäthylen die En-Reaktion abläuft, dann sollte diese bei Tetracyanäthylen um viele Zehnerpotenzen rascher stattfinden; an das dramatische Ansteigen der Diels-Alder-Additionskonstante vom Dicyan- zum Tetracyanäthylen sei erinnert (Tab. 13). Stattdessen nutzt Tetracyanäthylen nicht die Chance der beschleunigten En-Reaktion, sondern tritt in die im unpolaren Solvens notorisch langsame 2+2-Cycloaddition ein.

Die geringen Unterschiede der Polycyanäthylene der Tab. 14 in ihren Geschwindigkeitskonstanten gegenüber dem trans-fixierten Dien 29 entsprechen vielmehr denen, die bei der 2+2-Cycloaddition an 1-Methoxy-isobuten (Tab. 12) gefunden wurden. Man könnte in den Daten der Tab. 14 einen gewichtigen Anhaltspunkt für die endotherme Bildung der zwitterionischen Zwischenstufe als gemeinsamen geschwindigkeits-bestimmenden Akt sehen; die Frage der vom Polycyanolefin abhängigen Folgereaktion, Cyclisierung oder 1,5-Protonenverschiebung, bleibt allerdings noch offen.

Auch vom Tetracyanäthylen finden sich übrigens En-Reaktionen beschrieben, vor allem in der Steroid-Reihe ⁸⁷.

G. Abfangreaktion des 1,4-Dipols mit Alkoholen

1. 1:1:1-Addukte der drei Komponenten

Abfangreaktionen bieten den sichersten Nachweis einer Zwischenstufe. Eine nur von relativ niedrigen Schwellen für Ringschluß und Dissoziation umgebene Zwischenstufe, wie der aus TCNE und Enoläthern gebildete 1,4-Dipol, läßt sich dem Abfluß über diese Barrieren nur durch eine noch raschere intermolekulare Reaktion entziehen. Ist es an und für sich schon schwierig, mit einer intermolekularen Reaktion intramolekularen Abläufen Konkurrenz zu bieten, so erfährt die Auswahl an Abfangreagenzien eine weitere Beschränkung durch die Forderung nach absoluter Inertheit gegenüber den Reaktanten.

Reines TCNE ist bei Raumtemperatur in Abwesenheit basischer Katalysatoren in wasserfreien Alkoholen längere Zeit stabil. Alkohole erwiesen sich als geeignet, mit dem Ringschluß um den 1,4-Dipol zu konkurrieren. Cycloaddukt und 1:1:1-Abfangprodukt treten bei der Umsetzung von TCNE mit Enoläthern in Alkoholen unter Bedingungen kinetischen Reaktionsabschlusses nebeneinander auf. Längeres Aufbewahren im Alkohol, vor allem Erwärmen, führt dazu, daß die Cycloaddukte in die thermodynamisch stabileren 1:1:1-Abfangprodukte übergehen.

In Kap. G 2 wird der kinetische Beweis geführt, daß tatsächlich eine Zwischenstufe der Cycloaddition direkt abgefangen wird, die Dreikomponenten-Addukte also nicht in einer Folge-reaktion ausschließlich über die Cycloaddukte entstehen. Des weiteren wird gezeigt, daß der Alkohol sich nicht primär mit

einem der Reaktanten in einer Reaktion verbindet, die rascher ist als die 2+2-Cycloaddition. Über die chemische Evidenz der Zwischenstufe hinaus, lieferte schließlich die Stereoselektivität der raschen Alkohol-Addition an den 1,4-Dipol noch wertvolle Information über dessen Konformation.

a. Darstellung, Reinigung und Stabilität

STEINER ³² isolierte erstmals die 1:1:1-Addukte mit Alkohol; ich führte diese Untersuchungen weiter. STEINERS Abfangprodukte sind zusammen mit den von mir dargestellten in Tab. 15 aufgeführt. Mit Ausnahme von 46 wurden alle vom Tetracyanäthylen abgeleiteten Abfangprodukte durch Umsetzung des Cyanoolefins mit Enoläther im entsprechenden Alkohol dargestellt. Die Entfärbung des EDA-Komplexes geht in den hochpolaren Alkoholen zwar in wenigen Minuten vonstatten, doch muß man noch längere Zeit im Alkohol aufbewahren, damit sich parallel gebildetes Cycloaddukt ebenfalls in das 1:1:1-Addukt umwandelt. Die Lebensdauer der Cyclobutan-Derivate in Alkoholen variiert beträchtlich mit der Struktur des inkorporierten Enoläthers (vgl. Kap. G 4).

Die thermische Stabilität der 1:1:1-Abfangprodukte ist unterschiedlich. Während sich die öligen Addukte des Äthyl-vinyläthers (37 und 38) bereits nach einigen Stunden bei Raumtemperatur unter Verfärbung zersetzen, waren andere, z.B. 46, 47, 48 und 49 in reiner, meist kristalliner Form einige Wochen bei Raumtemperatur haltbar, um dann allerdings ebenfalls in dunkle Zersetzungsprodukte überzugehen. Der Zersetzungs Vorgang scheint autokatalytisch fortzuschreiten, wie dies übrigens auch bei TCNE selbst und vielen seiner Cycloaddukte beobachtet wird. Die Stabi-

Tab. 15. 1:1:1-Abfangprodukte aus Enoläthern, TCNE und Alkoholen.

Die Formelnummern beziehen sich auf Tab. 17.

Formel	Enoläther	Alkohol	% Ausb.	Schmp. °C
<u>37</u> ^a	Äthyl-vinyläther	Äthanol	98	Öl
<u>38</u> ^a	Äthyl-vinyläther	Methanol	99	Öl
<u>39</u> ^a	Methyl-propenyläther (<u>cis</u> , <u>trans</u> -Gemisch)	Methanol	100	92-93
<u>40</u>	Äthyl-propenyläther (<u>cis</u> , <u>trans</u> -Gemisch)	Äthanol	91	60-61
<u>41</u>	Äthyl- <u>cis</u> -propenyläther	Methanol	88	52-54
<u>41</u>	Methyl- <u>trans</u> -propenyläther	Äthanol	91	52-54
<u>42</u> ^b	Äthyl- <u>trans</u> -propenyläther	Methanol	92	95-96
<u>42</u> ^b	Methyl- <u>cis</u> -propenyläther	Äthanol	90	95-96
<u>43</u>	Methyl- <u>cis</u> -propenyläther	Isopropanol	91	99-100
<u>44</u>	Methyl- <u>cis</u> -propenyläther	tert-Butanol	98	117-120
<u>45</u>	Methyl- <u>cis</u> -propenyläther	1,1-Dimethyl- 1-propanol	98	105-107
<u>46</u>	Methyl- <u>cis</u> -propenyläther ^c	S(+)-2-Butanol	c	99-101
<u>47</u>	1-Methoxy-isobuten	Methanol	86	67-69
<u>48</u> ^a	1-Äthoxy-isobuten	Äthanol	99	79-80
<u>49</u>	1-Äthoxy-isobuten	Methanol	98	Öl
<u>50</u>	2-Methoxy-propen	Methanol	97	66.5-68.5
<u>51</u>	1-Äthoxy-cyclohexen	Methanol	98	120-122
<u>52</u> ^a	2H-3,4-Dihydropyran	Äthanol	98	109-110

^aBeschrieben von STEINER ³²; ^b von STEINER durch frakt. Kristallisation in 32% Ausb. aus Diastereomeregemisch erhalten; ^cdurch Alkoholyse aus dem entsprechenden Cyclobutan dargestellt, Ausb. nicht optimiert (vgl. Kap. G 5).

lität der 1:1:1-Addukte steigt mit der 2-Alkylsubstitution und der Größe der Alkoxyreste.

Mit Rücksicht auf die thermische Labilität vermied man es, die kristallinen Abfangprodukte beim Umkristallisieren zu erwärmen. Man nahm bei Raumtemperatur in Methylenchlorid auf und überschichtete die filtrierte Lösung mit dem zwei- bis dreifachen Volumen an Cyclohexan. Bei der langsamen Durchmischung der Solventien bildeten sich zumeist prächtige Kristalle. Hochvakuumsublimation bzw. -destillation sowie Chromatographie an Kieselgel oder Aluminiumoxid führten stets zu Veränderungen und waren zur Reinigung ungeeignet.

1,1-Dicyanäthylen läßt sich nicht in Alkoholen umsetzen, da es sofort polymerisiert. 1:1:1-Addukte sind jedoch über die Alkoholyse der Cyclobutan-Derivate erhältlich. Die Dreikomponenten-Verbindungen sind flüssig und sogar stabiler als die entsprechenden TCNE-Addukte; durch Hochvakuumdestillation können sie bequem gereinigt werden.

Tab. 16. 1:1:1-Addukte aus Cycloaddukten des 1,1-Dicyanäthylens an Enoläther

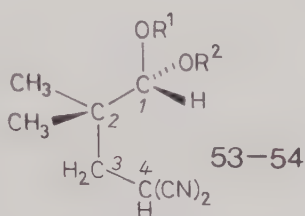
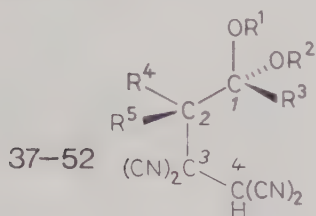
Formel	Cycloaddukt	aus Enoläther	Alkohol	% Ausb.	Sdp. °C
<u>53</u>	<u>4</u>	1-Äthoxy-isobuten	Methanol	82	70/HV
<u>54</u>	<u>5</u>	1-Methoxy-isobuten	Methanol	52	70/HV

b. Spektroskopische Eigenschaften und Struktur

Analysen, NMR- und IR-Spektren sowie die Röntgenstrukturanalyse

von 46 und einige chemische Reaktionen beweisen eindeutig die Acetalstruktur der Verbindungen 37 bis 54.

Tab. 17. Struktur der 1:1:1-Addukte



Formel	Substituenten
<u>37</u>	$R^1, R^2 = C_2H_5; R^3, R^4, R^5 = H$
<u>38</u>	$R^1 = CH_3; R^2 = C_2H_5; R^3, R^4, R^5 = H$
<u>39</u>	$R^1, R^2, R^4 = CH_3; R^3, R^5 = H$
<u>40</u>	$R^1, R^2 = C_2H_5; R^4 = CH_3; R^3, R^5 = H$
<u>41</u>	$R^1, R^4 = CH_3; R^2 = C_2H_5; R^3, R^5 = H$
<u>42</u>	$R^1 = C_2H_5; R^2, R^4 = CH_3; R^3, R^5 = H$
<u>43</u>	$R^1 = iC_3H_7; R^2, R^4 = CH_3; R^3, R^5 = H$
<u>44</u>	$R^1 = tC_4H_9; R^2, R^4 = CH_3; R^3, R^5 = H$
<u>45</u>	$R^1 = C(CH_3)_2C_2H_5; R^2, R^4 = CH_3; R^3, R^5 = H$
<u>46</u>	$R^2 = S (+)-sec-C_4H_9; R^3, R^4 = H; R^1, R^5 = CH_3$
<u>47</u>	$R^1, R^2, R^4, R^5 = CH_3; R^3 = H$
<u>48</u>	$R^1, R^2 = C_2H_5; R^3 = H; R^4, R^5 = CH_3$
<u>49</u>	$R^1, R^4, R^5 = CH_3; R^2 = C_2H_5; R^3 = H$
<u>50</u>	$R^1, R^2, R^3 = CH_3; R^4, R^5 = H$
<u>51</u>	$R^1 = CH_3; R^2 = C_2H_5; R^3-R^5 = C_4H_8; R^4 = H$
<u>52</u>	$R^1 = C_2H_5; R^2-R^4 = CH_2CH_2CH_2; R^3, R^5 = H$
<u>53</u>	$R^1 = CH_3; R^2 = C_2H_5$
<u>54</u>	$R^1, R^2 = CH_3$

Tab. 18. Charakteristische ^1H -NMR-Signale der 1:1:1-Addukte 37 bis 54 in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

Formel	τ (1-H) (Multiplizität)	τ (4-H) (Multiplizität)	τ (2-H)	$J_{1,2}$ (Hz)
<u>37</u>	5.17 (t)	4.93 (s)	7.41	4.2
<u>38</u>	5.23 (t)	4.96 (s)	7.42	4.5
<u>39</u>	5.63 (d)	4.81 (s)	7.36	3.2
<u>40</u>	5.45 (d)	4.70 (s)	7.37	2.7
<u>41</u>	5.57 (d)	4.77 (s)	7.38	3.0
<u>42</u>	5.56 (d)	4.79 (s)	7.35	3.1
<u>43</u>	5.50 (d)	4.76 (s)	7.38	2.5
<u>44</u> ^a	5.21 (d)	4.22 (s)	7.20	1.5
<u>45</u>	5.42 (d)	4.68 (s)	7.35	1.6
<u>46</u>	5.44 (d)	4.73 (s)	7.37	2.5
<u>47</u>	5.76 (s)	4.78 (s)	-	-
<u>48</u>	5.63 (s)	4.70 (s)	-	-
<u>49</u>	5.66 (s)	4.70 (s)	-	-
<u>50</u>	-	4.93 (s)	7.43	-
<u>51</u>	-	4.62 (s)	b	-
<u>52</u>	5.41 (d)	4.55 (s)	b	3.5
<u>53</u>	6.03 (s)	5.65 (t)	7.94	-
<u>54</u>	6.11 (s)	5.68 (t)	7.93	-

^aIn Deuteroaceton; ^bverdeckt

Charakteristisch sind die bei tiefem Feld erscheinenden Signale der Protonen an C-1 und C-4. Mit τ -Werten zwischen 5.17 und 5.76 in den vom Tetracyanäthylen abgeleiteten Acetalen liegt 1-H im Bereich wie er für Acetalprotonen typisch ist; zum Vergleich sei Acetaldehyddiäthylacetal mit $\tau(1-H) = 5.28$ aufgeführt. Methylgruppen am C-2 verschieben in den Abfang-Acetalen das Signal des 1-H um 0.2 bis 0.4 ppm nach höherem Feld.

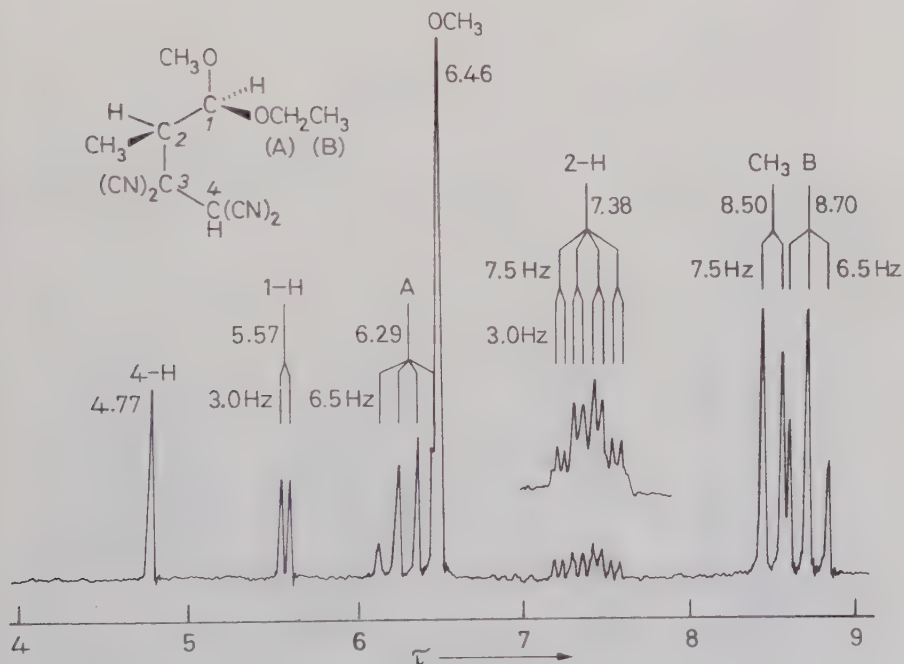


Abb. 8. ¹H-NMR-Spektrum von 1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-1-methoxy-2-methyl-butan (41) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

Für die 4-H-Signale in 53 und 54 berechnet man aus Inkrementen nach SHOOLERY ⁸⁸ τ 5.90, was den experimentellen Werten von 5.65 bzw. 5.68 nahekommmt. Setzt man nach JACKMAN ⁸⁹ für jede β -Nitrilgruppe eine Tieffeldverschiebung von 0.42 ppm an, so erwartet man die 4-H-Signale der Abfang-Acetale des Tetracyanäthylens bei τ = 5.06. Die experimentellen Werte sind durchschnittlich 0.2 bis 0.3 ppm kleiner; dennoch stellt obiger Wert noch eine gute Näherung dar.

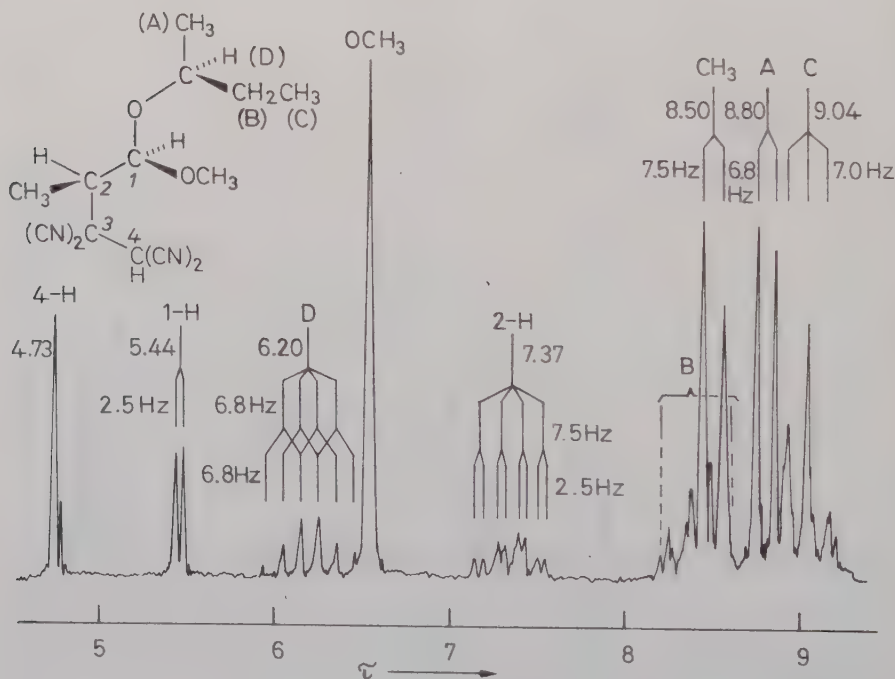


Abb. 9. ¹H-NMR-Spektrum von (1R,2R)-1-(S-sec-butoxy)-3,3,4,4-tetracyan-1-methoxy-2-methylbutan (46) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

Die Additivitätsregel ist bei β -Substituenten allgemein schlechter erfüllt als bei α -Substitution. Eine systematische Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des 4-H von den Substituenten an C-1 und C-2 ist nicht erkennbar.

Die Übereinstimmung von $\tau(1\text{-H})$ und $\tau(4\text{-H})$ mit der Erwartung spricht gegen die von STEINER ³² schon diskutierte cyclische Alternative 56, die über ein im Gleichgewicht mit dem Carboxoniumion auftretendes cyclisches Ketenimin 55 entstanden sein könnte.

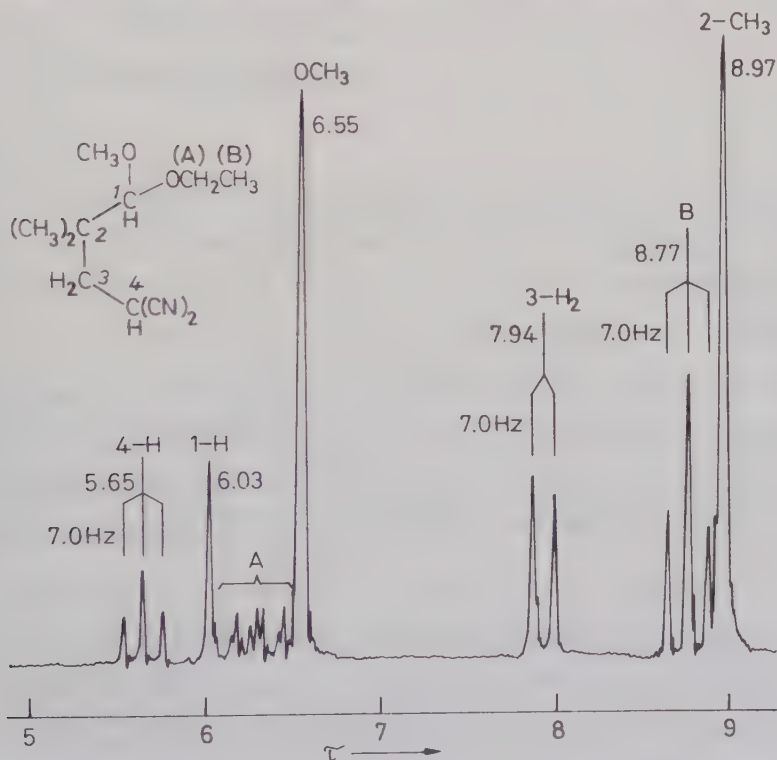
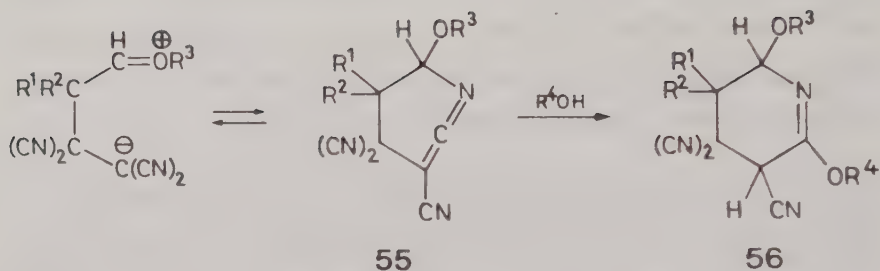


Abb. 10. ¹H-NMR-Spektrum von 1-Äthoxy-4,4-dicyan-1-methoxy-2,2-dimethyl-butan (53) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard



Weder die τ -Werte noch die auftretenden Kopplungen schließen allerdings die Tetrahydro-pyridin-Formel 56 mit der wünschenswerten Schärfe aus.

HOFFMANN und SCHÄFER⁹⁰ isolierten aus der Umsetzung des Tetra-cyanäthylens mit Tetramethoxyallen in Methanol eine 1:1:1-Verbindung mit Acetalstruktur. Die Signale für 1-H und 4-H erscheinen bei $\tau = 5.17$ bzw. 4.83 .

Die Multiplizität der Signale von 1-H und 2-H in den Verbindungen 37 bis 52 sowie 3-H und 4-H in 53 und 54 entspricht der Erwartung. $J_{1,2}$, infolge der beiden Sauerstoff-Substituenten bereits relativ klein, nimmt bei Einführung sperriger Alkoxyreste weiter ab.

In den O-Äthylacetalen, bei denen die Äthoxygruppe an einem Asymmetriezentrum steht, sind die CH_2 -Protonen diastereotop. Das kann, muß aber nicht zu Anisochronie führen. Die Abb. 10 zeigt das Phänomen für die OCH_2 -Protonen des Acetals 53; beim Acetal 41 (Abb. 8) erscheint dagegen trotz Diastereotopie ein A_2X_3 -Spektrum für das O-Äthyl. Auch das Spektrum des gemischten

Methyl-sec-butylacetals 46 ist gut aufgelöst (Abb. 10). Die Kopplungen $J_{1,2}$ und $J_{2,3}$ der Butyl-Seitenkette sind sehr ähnlich, daher erscheint das 2-H als Sextuplett.

In den IR-Spektren der von Tetracyanäthylen abgeleiteten Acetale 37 bis 52 sind die Signale der Nitrilgruppen auffallend schwach, teilweise kaum erkennbar. Das Phänomen tritt allgemein bei Tetracyanäthyl-Resten auf ⁹¹. Die Verbindungen 53 und 54, die sich vom 1,1-Dicyanäthylen ableiten, weisen kräftige Nitrilbanden auf.

c. Chemische Eigenschaften

α. Acidität

Polycyanalkane zeigen beträchtliche Acidität, die auf der guten Stabilisierung der Anionen beruht. So weist Tetracyanäthan einen pK_s -Wert von 3.6 auf ¹¹. Eine Acidität ähnlicher Größenordnung wird man auch für die Abfang-Acetale erwarten dürfen. Tatsächlich war 39 in 2-proz. Natriumhydrogencarbonat löslich und wurde mit 2N HCl wieder abgeschieden. In stärker alkalischen Lösungen folgen der Anionbildung irreversible Vorgänge, die eine Rückgewinnung der Acetale nach Acidifizierung nicht mehr erlauben.

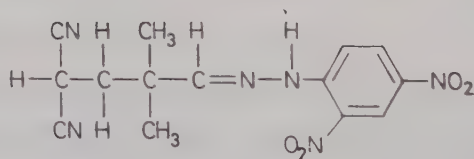
Der acide Charakter des 4-H wird auch im NMR offenbar. Bei Anwesenheit von Alkoholspuren verbreitert sich das normalerweise scharfe Signal infolge rascher Austauschvorgänge. In CH_3OD wurde das 4-H restlos durch Deuterium ersetzt.

β. Acetalreaktionen

Die vom Tetracyanäthylen abgeleiteten Verbindungen 37 bis 52 zeigen nicht die für Acetale typischen Reaktionen. Sämtliche

Versuche, unter Säurekatalyse Hydrolyse, Hydrazonbildung oder Alkohol-Austausch zu bewirken, schlugen fehl. Vermutlich ist die Basizität der Acetal-Sauerstoffatome so weit herabgesetzt, daß eine Protonierung nur im extrem sauren Medium möglich ist. Das Acetal 39 war bei -20°C in konzentrierter Schwefelsäure löslich; jedoch war weder eine Rückgewinnung noch ein Alkohol-Austausch möglich.

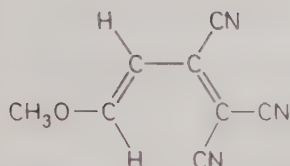
In den Derivaten des 1,1-Dicyanäthylens 53 und 54 ist die Acetalfunktion weit weniger desaktiviert, da nur zwei Nitrilgruppen, zudem die weiter entfernten, vorhanden sind. 54 wurde in schwefelsaurer Lösung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin glatt zum Hydrazon umgesetzt. Das schwer lösliche Hydrazon 57 wurde durch Analyse, IR-Spektrum und Molekulargewichtsbestimmung charakterisiert.



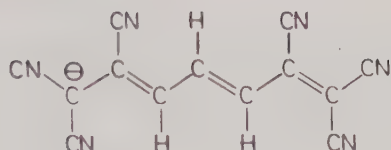
57

γ. Fragmentierung

WILLIAMS, WILEY und McKUSICK ⁹² erhielten aus 3,3,4,4-Tetracyan-1-methoxy-cyclobutan in siedendem Methanol gelbes 3,4,4-Tricyan-1-methoxy-butadien (58) und blaues 1,1,2,6,7,7-Hexacyan-heptatrienid-anion (59). Die Bildung von 58 läßt sich durch Blausäure- und Alkohol-Abspaltung aus dem primär gebildeten Abfang-Acetal erklären.



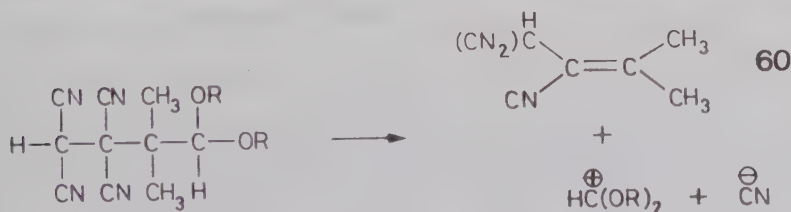
58



59

1:1:1-Verbindungen, die am C-2 keinen Wasserstoff tragen, sind zu dieser zweifachen Eliminierung nicht befähigt. Sie zeigen stattdessen eine andere Zerfallsreaktion. Erhitzte man die Verbindung 49 ohne Lösungsmittel 15 Minuten auf 120°C, so erhielt man bei der anschließenden Hochvakuum-Destillation in 65% Ausbeute kristallines 1,1,2-Tricyan-3-methyl-2-buten (60). Die Struktursicherung erfolgte durch IR- und NMR-Spektrum, Molekülmassen-Bestimmung und Analyse. Das IR-Spektrum weist bei 1622 cm⁻¹ die C=C-Valenzschwingung auf. Im NMR-Spektrum verraten die 3-H-Signale bei $\tau = 7.73$ und 7.88 zwei an äthylenischen Kohlenstoff gebundene Methylgruppen.

Die Entstehung des Olefins 60 läßt sich über eine GROB-Fragmentierung des Acetals 49 formulieren. Die abgespaltenen Bruch-



stücke, Cyanid- und Carbeniumion, reagieren nicht einheitlich weiter. Die gaschromatographische Analyse der flüchtigen Bestandteile zeigte sechs Produkte, wovon eines als Methanol, ein anderes als Blausäure wahrscheinlich gemacht wurde.

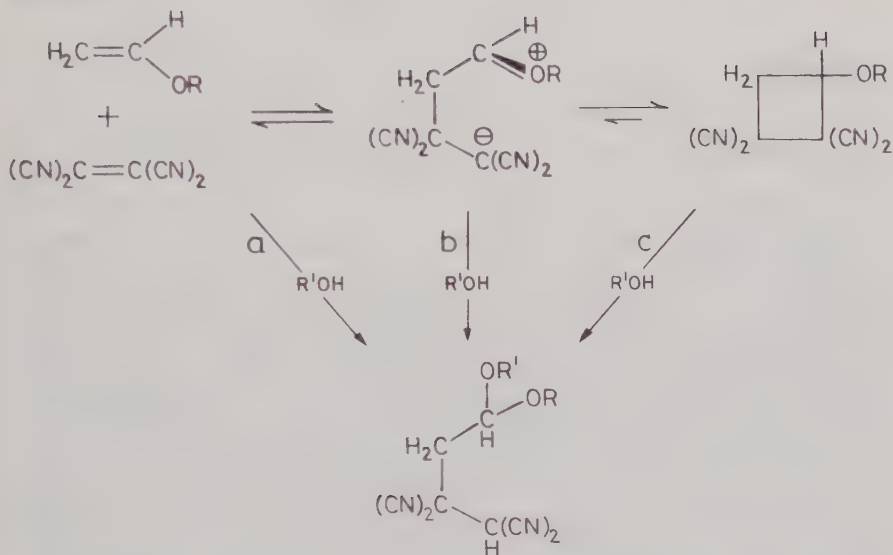
Auch das Dimethylacetal 47 liefert bei der Fragmentierung das Olefin 60.

2. Wird mit Alkohol eine Zwischenstufe der Cycloaddition abgefangen?

Bei der Reaktion von Tetracyanäthylen mit Enoläthern in Alkoholen entstehen Gemische aus 1:1:1-Addukt und Cycloaddukt, wobei in niederen Alkoholen ersteres überwiegt (vgl. Kap. 3). Da die Cyclobutan-Derivate der Alkoholyse unter Bildung der Abfang-Acetale unterliegen, stellt sich zwangsläufig die Frage: Fängt man mit Alkohol tatsächlich die zwitterionische Zwischenstufe ab (Weg b im Schema 2), oder entstehen die 1:1:1-Addukte über die Cyclobutan-Derivate, etwa durch Ringöffnung mit nucleophilem Alkohol-Angriff (Weg c im Schema 2)? Ein dritter, im Schema 2 als Weg a bezeichneter Reaktionsablauf, müßte so schnell sein, daß er der 2+2-Cycloaddition den Rang abläuft. Diese Möglichkeit konnte jedoch schon von STEINER ³² ausgeschlossen werden.

Die Entscheidung zwischen den verbleibenden Wegen b und c kann durch kinetischen Vergleich der Cyclobutan-Alkoholyse mit der direkten Reaktion der drei Komponenten erfolgen.

Schema 2.

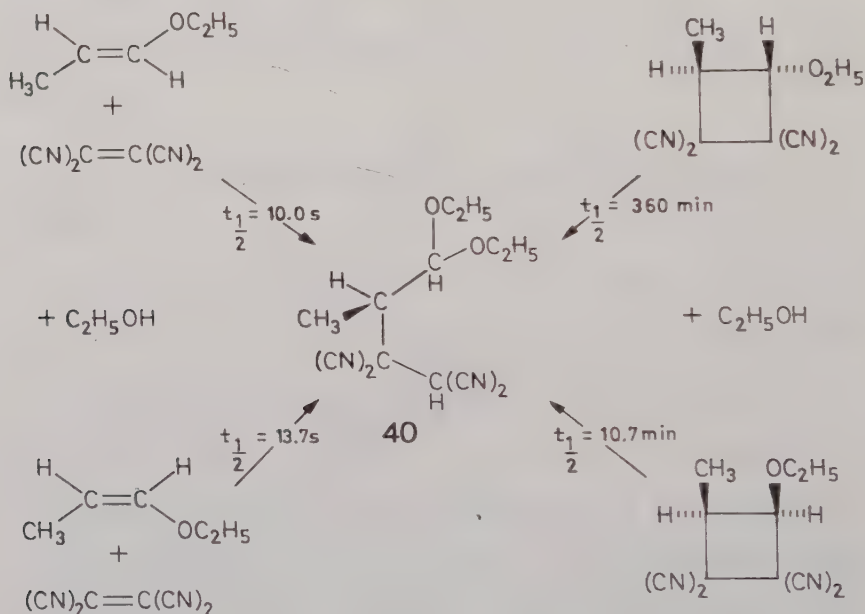


Die Reaktion von Tetracyanäthylen mit Enoläthern in Alkoholen läßt sich photometrisch anhand der roten bis orangefarbenen EDA-Komplexe mit Enoläthern verfolgen. Der gelbe Alkohol-Komplex des TCNE tritt in der Extinktion dahinter zurück. Wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit muß die Vereinigung und Durchmischung der Komponenten rasch und die Registrierung der Extinktionsabnahme automatisch erfolgen. Man injizierte den Enoläther mit einer Präzisionsspritze in die Küvette, in der sich die thermostatisierte TCNE-Lösung befand, schüttelte kurz durch und setzte die Küvette in ein selbstregistrierendes UV-Gerät, das die Extinktionsabnahme in Abhängigkeit von der Zeit aufzeichnete.

Die Cyclobutan-Alkoholyse verfolgte man NMR-spektroskopisch (zur Methode s. Kap. G 4).

Das Schema 3 vergleicht die Halbreaktionszeiten von Dreikomponenten-Addition und Cyclobutan-Alkoholyse.

Schema 3.



Das acetalische Addukt **40** bildet sich aus TCNE, Enoläther und Alkohol 2160 mal (trans-System) bzw. 47 mal (cis-System) rascher als durch Äthanolyse der epimeren Cyclobutane. Damit ist eindeutig bewiesen, daß Äthanol tatsächlich die Zwischenstufe auf dem Weg der 2+2-Cycloaddition abfängt.

Man darf annehmen, daß es ein und dieselbe zwitterionische Zwischenstufe ist, die für die Acetalbildung verantwortlich ist. Diese Zwischenstufe geht aus TCNE und Enoläther rasch, aus dem Cyclobutan-Derivat dagegen langsam hervor. Für die von STEINER³² beschriebene langsame cis,trans-Isomerisierung diastereomerer

TCNE-Cycloaddukte im polaren Solvens Acetonitril stellt das Zwitterion die logische Zwischenstufe dar.

Eine Bemerkung noch zur Additionsgeschwindigkeit der Reaktanten in Alkoholen. Die Reaktion ist um 2-3 Zehnerpotenzen langsamer, als man aus einer Extrapolation von $\log k_2$ mit dem Solvensparameter E_T (vgl. Kap. I) erwarten würde. Kinetische Messungen von STEINER³² zeigen, daß die Geschwindigkeitskonstante im weniger polaren Acetonitril ($E_T = 46.0$) sogar höher ist als im polareren Äthanol ($E_T = 51.9$). Dieses Zurückbleiben der Geschwindigkeitskonstante gegenüber der Erwartung deutet auf die Desaktivierung eines Reaktanten durch spezifische Solvation hin; hier liegt vermutlich eine H-Verbrückung des Alkohols mit dem Enoläther vor.

Aus der Literatur sind ähnliche Verzögerungs-Effekte in Alkoholen bekannt, z.B. bei der Substitution von 4-Nitrohalogenbenzolen mit Piperidin⁹³ und der Addition von sek. Aminen an Acetylen-carbonester⁹⁴.

Damit ist auch der Weg a im Schema 2 ausgeschaltet. Nur eine Reaktion, die erheblich rascher als die Cycloaddition ist, könnte die Zwitterion-Bildung aus TCNE und Enoläther unterdrücken. Das Umgekehrte ist nun der Fall.

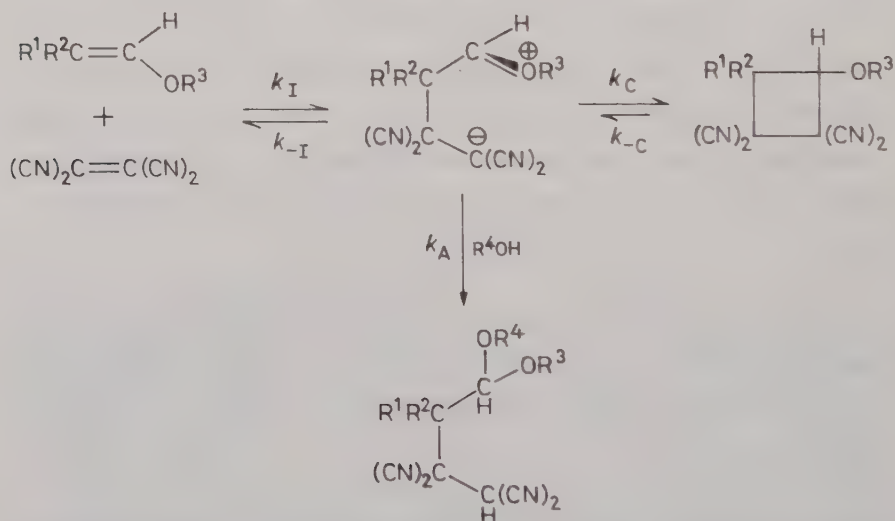
3. Die Konkurrenz zwischen Acetal- und Cyclobutan-Bildung in Alkoholen

Mit dem Begriff der Zwischenstufe verbindet sich die Auswahl-fähigkeit zwischen mehreren Reaktionsmöglichkeiten. STEINER³² hat gezeigt, daß in Acetonitril Ringschluß, Dissoziation und

Rotation konkurrierende Reaktionen des 1,4-Dipols sind. Im Alkohol kommt die Abfangreaktion als vierter Reaktionsweg hinzu. Das Ausmaß von Rotation und Dissoziation ist in Alkoholen übrigens gering, wie in den Kapiteln G 4 und G 5 untersucht wird.

a. Kinetisch determinierte Cyclobutan-Bildung

Schema 4.



Unter Bedingungen kinetischen Reaktionsabschlusses tritt die Cyclobutan-Alkoholyse über die Konstante k_{-C} (Schema 4) nicht in Erscheinung, aus dem Produktverhältnis von Acetal zu Cyclobutan folgt direkt das Verhältnis von k_A zu k_C , wobei k_A die Konstante pseudoerster Ordnung ist, welche die Alkohol-Konzentration einschließt. Die Bedingungen für den kinetischen Reaktionsabschluß sind meist leicht zu erfüllen. Bei der Versuchstemperatur von $0^\circ C$ verblasste der EDA-Komplex in Sekunden oder höchstens wenigen Minuten, das Ende der Reaktion an-

Tab. 19. Konkurrenz zwischen Cyclobutan- und Acetal-Bildung bei der Umsetzung von TCNE mit Enoläthern in Alkoholen (0°C)

Alkohol	% Acetal	% Cyclobutan	k_A/k_C
a. Methyl- <u>trans</u> -propenyläther			
Methanol	70	30	2.3
Äthanol	70	30	2.3
n-Propanol	61	39	1.6
n-Butanol	65	35	1.9
Isopropanol	59	41	1.4
1,1-Dimethyl-1-propanol	37	63	0.59
Glykol-monomethyläther	43	57	0.75
b. Methyl- <u>cis</u> -propenyläther			
Methanol	93	7	13
Äthanol	84	16	5.3
n-Butanol	89	11	8.1
Isopropanol	82	18	4.6
1,1-Dimethyl-1-propanol	59	41	1.4
Glykol-monomethyläther	77	23	3.4
c. 1-Methoxy-isobuten			
Methanol	88	12	7.3
Äthanol	79	21	3.8
n-Propanol	81	19	4.3
n-Butanol	82	18	4.6
d. Äthyl-vinyläther ^a			
Methanol	70	30	2.3
e. Äthyl- <u>trans</u> -propenyläther			
Methanol	63	37	1.7
f. Äthyl- <u>cis</u> -propenyläther			
Methanol	89	11	8.1

^aBei -30°C

zeigend. Die Halbwertszeiten der Cyclobutan-Alkoholyse lagen bei 0° in der Größenordnung von Stunden. Einzig das aus Äthylvinyläther und TCNE gebildete Cyclobutan erlitt im Alkohol bei 0° schon rasche Solvolyse, sodaß hier bei -30°C gemessen und ein größerer Fehler in Kauf genommen werden mußte.

Zur NMR-Produktanalyse wurde der Alkohol restlos abdestilliert, ohne daß die Badtemperatur über die Reaktionstemperatur (0° bzw. -30°C) stieg; eine besondere apparative Anordnung ermöglichte das Abdestillieren des Alkohols im Ölpumpenvakuum in 3-4 Minuten. Zur NMR-Bestimmung von Cyclobutan neben Acetal vgl. Kap. G 4.

b. Diskussion

Tab.19 demonstriert die Auswirkung der Variation von Enoläther und Alkohol auf das Verhältnis von Acetal zu Cyclobutan. Vor der Analyse dieser Werte sei zunächst die Frage der Stufenfolge des Alkohol-Angriffs aufgeworfen. Greift Alkohol das positive Zentrum des Zwitterions nucleophil an und erfolgt anschließend Protonierung, oder entreißt das anionische Zentrum des Dipols dem Alkohol zuerst ein Proton mit nachfolgendem Angriff des Alkoholat-anions? Letzterer Reaktionsablauf erscheint wenig wahrscheinlich, wenn man die pK_{S} -Werte vergleicht, 18 für Methanol und Äthanol, ungefähr 3.6 für das Abfang-Acetal. In Glykol-monomethyläther ist die Säurestärke durch die elektronenziehende Wirkung des Äthersauerstoffs erhöht, die Nucleophilie erniedrigt. Vergleicht man nun die Produktverhältnisse, die in diesem Alkohol erhalten werden, mit denen, die in Alkoholen mit ähnlichem Raumanpruch, n-Propanol und n-Butanol, resultieren, so erkennt man, daß sich der Acetalanteil im weniger nucleophi-

len Alkohol etwas verringert. Eine einleitende Protonierung der Malodinitril-Aniongruppe des Zwitterions sollte dagegen den Acetalanteil erhöhen. Dieser Befund spricht für einen einleitenden nucleophilen Angriff des Alkohols auf das Zwitterion, mit nachfolgender Protonierung.

Die Variation des Enoläthers läßt erkennen, daß bei der Umsetzung der cis-Iropenyl-Verbindungen höhere Acetalanteile erhalten werden als mit den entsprechenden trans-Formen. Es erscheint denkbar, daß die erhöhten Acetalanteile durch ein kleineres k_C , also durch langsameren Ringschluß der cis-Dipole infolge sterischer Pressung der Substituenten zustande kommen. Für diese Annahme sprechen auch die mit 1-Methoxy-isobuten erhaltenen Werte; der β,β -Dialkyl-enoläther sollte ähnlich dem Methyl-cis-propenyläther reagieren, was tatsächlich der Fall ist. Dagegen müßte man für den aus TCNE und Äthyl-vinyläther entstandenen 1,4-Dipol raschen Ringschluß und damit einen geringen Acetalanteil erwarten. Auch diese Erwartung wird bestätigt.

Gegen diese Theorie, die unterschiedlichen Produktverhältnisse mit veränderlichem k_C bei relativ konstantem k_A zu erklären, kann man Befunde von STEINER³² anführen. Er fand im Äthyl-butenyläther-System in Acetonitril für cis- und trans-Isomeres annähernd gleiche Verhältnisse für Ringschluß/Rotation und Ringschluß/Dissoziation, was für vergleichbare Größe der Ringschluß-Konstanten k_C im cis- und trans-System spricht. Allerdings ist fraglich, inwieweit sich die Verhältnisse in Acetonitril, zudem an einem anderen System gewonnen, übertragen und als Gegenargument verwenden lassen.

Die Variation des Alkohols läßt einen schwerwiegenden sterischen Effekt erst beim tertiären Alkohol 1,1-Dimethyl-1-propanol erkennen; Isopropanol steht den n-Alkoholen noch nahe. Letztere weisen Acetalanteile auf, welche sich in einem relativ engen Bereich bewegen; einzig Methanol nimmt bei Methyl-cis-propenyläther und bei 1-Methoxy-isobuten eine Vorrangstellung ein. Das geringfügige Absinken des Acetalanteils beim Übergang von den niederen zu den höheren n-Alkoholen könnte auf die Abnahme der molaren Alkoholkonzentration mit steigender Molekülmasse zurückzuführen sein.

Energetisch sind die Konkurrenzeffekte der Tab. 19 recht bescheiden. Die $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte bewegen sich bei Enoläther-Variation in Methanol zwischen 0.3 und 1.4 kcal. Die größten Unterschiede bei Alkohol-Variation, nämlich $\Delta\Delta G^\ddagger = 1.4$ bzw. 0.2 kcal/mol wurden bei Methyl-cis-propenyläther mit Methanol und tert.-Amylalkohol beobachtet.

Überraschend verläuft die Umsetzung des Tetramethoxyäthylens mit TCNE in Alkoholen. Man findet ausschließlich das Cyclobutan-Derivat, keine Spur eines Abfangprodukts. Ist die Lebensdauer der Zwischenstufe hier so kurz, daß eine Reaktionsverzweigung unmöglich wird? Letztere Annahme würde auch die beobachtete Stereospezifität der Reaktion von Tetramethoxyäthylen mit Malein- und Fumarsäuredinitril erklären. Allerdings sollte die überlegene Stabilisierung der positiven Ladung des Zwitterions durch zwei Methoxygruppen eher eine längere Lebensdauer der Zwischenstufe erwarten lassen.

4. Ringöffnung von Polycyan-cyclobutanen in Alkoholen

a. Alternative Mechanismen

Für die Überführung der Cycloaddukte in die Acetale in Alkoholen lassen sich zwei Mechanismen diskutieren. Bei einem Reaktionsablauf nach Art einer S_N2 -Reaktion würde Alkohol das Cyclobutan-Derivat aktiv angreifen und nucleophil die austretende Gruppe vom Malodinitril-Anion-Typ verdrängen. Wahrscheinlicher und von experimentellen Befunden gestützt ist ein Mechanismus vom S_N1 -Typ. STEINER zeigte, daß die Cycloaddukte cis,trans-isomere Enoläther in Acetonitril eine langsame cis,trans-Isomerisierung erleiden³⁹. Diese Reaktion besteht wohl, wie bereits früher erörtert, aus einer Ringöffnung zum 1,4-Dipol, im nicht nucleophilen Solvens zweifellos vom S_N1 -Typ, mit nachfolgender Rotation und erneutem Ringschluß. Förderlich für die Ringöffnung ist eine hohe Polarität des Lösungsmittels. Alkohole übertreffen Acetonitril in der Polarität, sie sollten daher ideale Bedingungen für die S_N1 -Ringöffnung bieten. An den geschwindigkeitsbestimmenden Ringöffnungsschritt werden sich in rascher Folge die um den 1,4-Dipol konkurrierenden Reaktionen, nämlich Ringschluß, Alkoholaddition, Rotation und Dissoziation, anschließen.

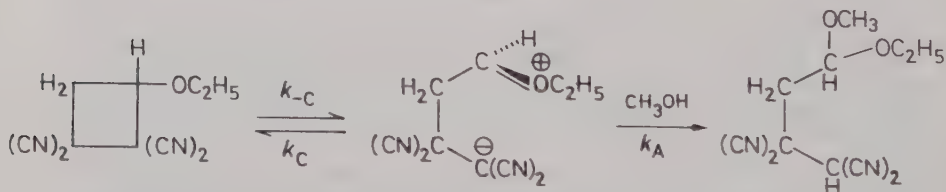
Le NOBLE und MUKHTAR⁹⁵ berichteten jüngst über die Druckabhängigkeit der Methanolyse-Geschwindigkeit des 1-Äthoxy-trans-2-methyl-3,3,4,4-tetracyanocyclobutans und ermittelten das Aktivierungsvolumen zu -16.7 ± 1.2 ml/mol. Dieser Wert befindet sich in Einklang mit S_N1 -Alkoholysen, für die -21 ± 2 ml/mol gefunden wurde; die amerikanischen Autoren sahen darin eine Bestätigung der im Münchner Arbeitskreis entwickelten Auffassung.

Die Elektrostriktion der Solvensmoleküle ist dafür verantwortlich, daß die Methanolyse mit steigendem Druck beschleunigt wird, obwohl eine C-C-Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Akt gebrochen wird.

b. Kinetik der Alkoholyse

α. Reaktionsschema und Bruttoreaktionskonstante

Nimmt man den S_N1 -Reaktionsablauf als zutreffend an und vernachlässigt die Rotation und Dissoziation, die, wie sich zeigen wird, im Alkohol nur geringen Anteil an der Konkurrenz um den 1,4-Dipol haben, so reduziert sich die Alkoholyse-Reaktion auf folgendes Schema:



Die kinetische Verfolgung der Alkoholyse-Reaktion liefert eine Bruttoreaktionskonstante, die sich aus der Ringöffnungs-Konstanten k_{-C} und dem Partitionskoeffizienten $k_A/k_C + k_A$ zusammensetzt (Gl. 4).

$$k_{\text{Brutto}} = k_{-C} \frac{k_A}{k_C + k_A} \quad (4)$$

Es ist zwar kaum abzuschätzen, wie sich der Partitionskoeffizient bei struktureller Variation des Cyclobutans ändert; mit einiger Berechtigung darf aber angenommen werden, daß die recht beträchtlichen Unterschiede in der Alkoholysegeschwindigkeit

der Cyclobutane vorwiegend auf k_{-C} , die Ringöffnungs-Konstante, zurückgehen.

Mit Hilfe der in Kap. G 3 aufgeführten Werte für das Verhältnis von k_A zu k_C lassen sich die Konstanten k_{-C} nach Gl. 5 errechnen.

$$k_{-C} = k_{\text{Brutto}} \frac{1 + (k_A / k_C)}{k_A / k_C} \quad (5)$$

Diese Berechnung setzt allerdings voraus, daß sich die Werte der Dreikomponenten-Addition auf die Cyclobutan-Alkoholyse übertragen lassen, was aber zumindest nur mit einer gewissen Einschränkung möglich ist. In den Konformationen der aus der Cyclobutan-Ringöffnung und der TONE-Enoläther-Addition hervorgehenden 1,4-Dipole bestehen nämlich graduelle Unterschiede, von denen später die Rede sein wird. Nur wenn diese Unterschiede die Verhältnisse von k_A/k_C nicht allzusehr beeinflussen, besitzen die in den Tabellen 20 und 21 aufgeführten k_{-C} -Werte Gültigkeit. Die weiter unten diskutierte Abhängigkeit der Alkoholyse-Geschwindigkeit von der Alkylsubstitution in der 2-Position des Cyclobutans zeigt im übrigen in k_{Brutto} und k_{-C} einen nur wenig unterschiedlichen Gang.

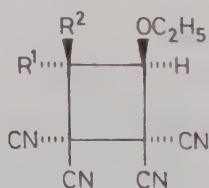
β. Methodik und Ergebnisse

Die Alkoholyse wurde NMR-spektroskopisch unter Anwendung eines Frobenzieh-Verfahrens verfolgt. Schnelles Abdestillieren des Alkohols in einer weitlumigen Apparatur genügte bei den meist nicht allzu schnellen Reaktionen als Abstoppmethode.

Die NMR-Analyse verglich die Flächen der 1-H und 4-H-Signale des Acetals mit dem 1-H-Signal des Cyclobutans; ein Standard

war dabei nicht erforderlich. Abb. 11 zeigt Gemisch-Spektren von 41 und 61, 42 und 62. Bei den trans-Cycloaddukten überlagerten sich zwar die 1-H-Signale von Acetal und Cyclobutan (41 und 61 in Abb. 11), doch war auch hier eine Analyse möglich, indem man diese Gruppe (= 100%) mit 4-H des Acetals verglich. Bei der Methanolyse von Methoxy-cycloaddukten konnten zur NMR-Analyse zuweilen auch die Methoxy-Singulets verwendet werden, was den Vorteil geringeren Substanzbedarfs hatte.

Tab. 20. Einfluß der 2-Methylsubstitution auf die Methanolyse-Geschwindigkeit von 1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutanen bei 0°C.



Cyclobutan	$k_{\text{Brutto}} \cdot 10^6$ (s ⁻¹)	rel. Geschw. (Bruttokonst.)	$k_{-C} \cdot 10^6$ (s ⁻¹)
$R^1, R^2 = H$	1060	1297	1520
$R^1 = H; R^2 = CH_3$	122	149	131
$R^1 = CH_3; R^2 = H$	3.58	4.38	5.13
$R^1, R^2 = CH_3$	0.817	1	0.929

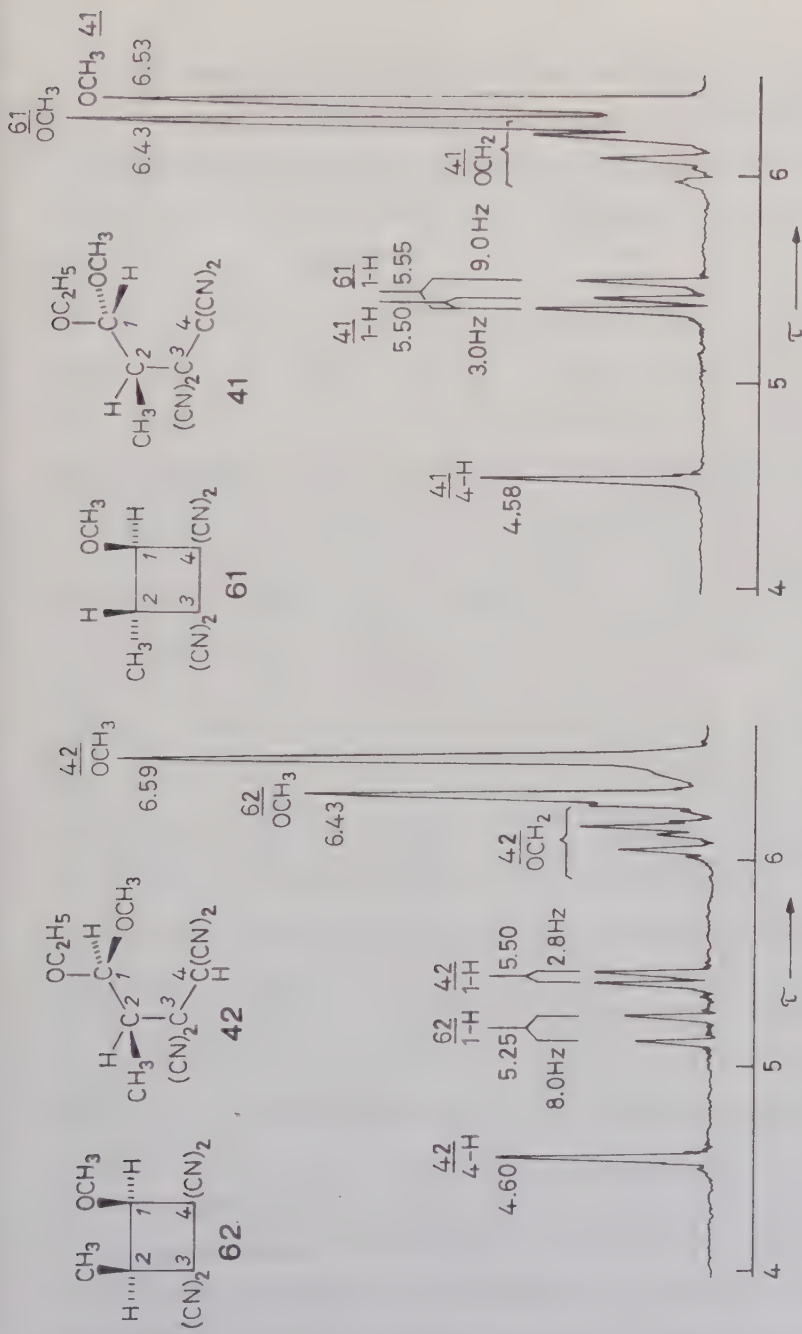


Abb. 11. Äthanolyse von trans- und cis-1-Methoxy-2-methyl-3,3,4,4-tetraacyan-cyclobutan (61 bzw. 62) unter Bildung der Acetale 41 und 42; NMR in Acetonitril bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

Tab. 21. Äthanolyse von cis- und trans-1-Methoxy-2-methyl-
3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan bei 0°C

Cyclobutan	$k_{\text{Brutto}} \cdot 10^6$ (s ⁻¹)	rel. Geschw. (Bruttokonst.)	$k_{\text{-C}} \cdot 10^6$ (s ⁻¹)
<u>cis</u>	12.0	20.9	14.3
<u>trans</u>	0.574	1	0.824

Tab 22. Äthanolyse und Methanolyse von 1-Äthoxy-trans-2-methyl-
3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan bei 25°C (Bruttokonstanten)

Alkohol	$k \cdot 10^6$ (s ⁻¹)	rel. Geschw.
Äthanol	32.1	1
Methanol	66.3	2.06

Tab. 23. Äthanolyse von cis- und trans-1-Äthoxy-2-methyl-3,3,4,4-
tetracyan-cyclobutan bei 25°C (Bruttokonstanten)

Cyclobutan	$k \cdot 10^6$ (s ⁻¹)	rel. Geschw.
<u>cis</u>	1080	33.6
<u>trans</u>	32.1	1

Vor der Diskussion der Strukturabhängigkeit der Alkoholyse-Konstanten sei zunächst der aus Tab. 22 ersichtliche Unterschied zwischen Methanolyse und Äthanolyse kurz beleuchtet. Die Methanolyse ist um einen Faktor von zwei schneller. Dies ist in

Übereinstimmung mit einer Ringöffnung vom S_N1 -Typ, welche im stärker polaren Methanol rascher als in Äthanol verlaufen sollte. Da die Cyclobutan-Derivate selbst bereits hohe Polarität aufweisen ($\sim 6 \text{ D}^{41}$), bleibt der Solvenseffekt jedoch relativ klein.

Äthoxy- und Methoxy-cyclobutane lassen sich aus den vorliegenden Daten zwar nicht direkt vergleichen, nimmt man jedoch an, daß die Methanolyse etwa doppelt so schnell verläuft, wie die Äthanololyse, so ergibt sich aus den Tabellen 20 und 21 ein Geschwindigkeitsvorteil von 3 (trans) bzw. 5 (cis) zugunsten der Äthoxyderivate. Dieses Ergebnis entspricht der Erwartung, der Äthoxyrest vermag die positive Ladung im Zwitterion und dem dahin führenden Übergangszustand wirksamer zu stabilisieren als die Methoxygruppe. Eine Parallele findet sich in den in Kap. B zitierten Daten zur säurekatalysierten Enoläther-Hydrolyse. Äthyl-vinyläther hydrolysiert um einen Faktor von vier schneller als Methyl-vinyläther, entsprechend der besseren Stabilisierung des im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entstandenen Kations.

Überraschend ist der große Geschwindigkeitsunterschied zwischen cis,trans-isomeren Cyclobutan-Derivaten, Verhältnisse von 33.6 bzw. 34.0 bei der Äthanololyse bzw. Methanolyse von Äthoxy-Systemen und 20.9 bei der Methanolyse von Methoxy-cyclobutanen. Man könnte die höhere Reaktivität der cis-Isomeren auf eine Destabilisierung durch sterische Einflüsse zurückführen; in dieses Konzept würde sich auch fügen, daß der Unterschied zwischen cis- und trans-Verbindung bei den Methoxy-Systemen kleiner als bei den Äthoxy-cyclobutanen ist. Das in der 2-Stellung unsubstituierte Addukt aus TCNE und Äthyl-vinyläther müßte demnach wesent-

lich langsamer reagieren als das Äthoxy-isobuten-Addukt. Das Gegenteil ist der Fall! Ersteres solvolysiert um einen Faktor von fast 1300 schneller, schneller auch als die in 2-Stellung einfach methylsubstituierten Addukte.

Eine Parallele dazu findet man wieder in der säurekatalysierten Hydrolyse der entsprechenden Enoläther⁶⁰ (Tab. 3 S. 18). Die Effekte sind dort zwar kleiner, zwischen Äthyl-vinyläther und 1-Äthoxy-isobuten liegt ein Faktor von 34, die Abstufung, auch die der cis,trans-Isomeren, ist jedoch gleich. Die japanischen Autoren führen Hyperkonjugation der β -H-Atome mit dem Carboxonium-Zentrum der Zwischenstufe als Begründung des beobachteten Effekts an. Für den Unterschied der cis,trans-Isomeren müssen sie sterische Einflüsse in Anspruch nehmen.

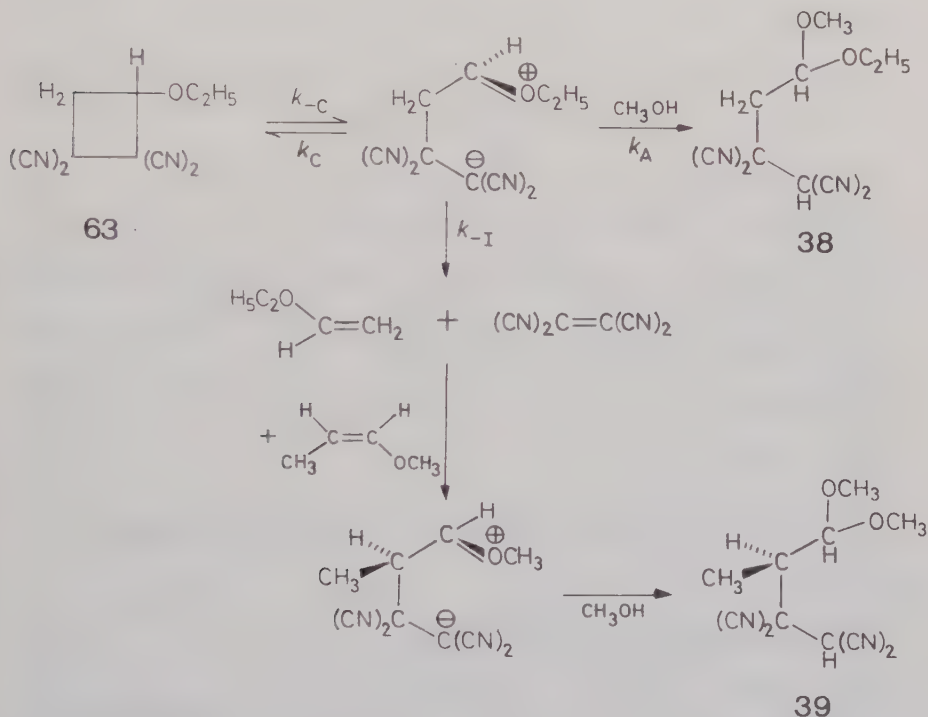
Durch die Korrelation mit der Enoläther-Hydrolyse ist zwar gezeigt, daß bei der Cyclobutan-Ringöffnung ein verwandter Effekt wirksam sein muß, dennoch erscheint Hyperkonjugation als Erklärung wenig befriedigend. Die Deutung des Geschwindigkeitsunterschieds von 1300 bleibt somit noch offen. Man könnte an sterische Behinderung der Solvation des entstehenden Carboxonium-Zentrums denken, doch läßt sich damit das Verhältnis der cis,trans-Isomeren kaum begründen. Jüngst begann sich ein allgemeines Konzept auch für 2+2-Cycloadditionen auf der Basis der Orbitalsymmetrie abzuzeichnen (vgl. Kap. J). Vielleicht liegt hier ein Schlüssel zur Lösung des Problems.

c. Enoläther-Austausch bei der Alkoholyse

Das Ausmaß der Dissoziation des 1,4-Dipols - bei der Reaktion cis,trans-isomerer Äthyl-1-butenyläther in Acetonitril lag das

Verhältnis von Ringschluß zu Dissoziation ungefähr bei eins - sollte auch in Alkohol ermittelt werden. Ich bediente mich dazu der im Schema 5 skizzierten Umsetzung.

Schema 5.



Dem durch Ringöffnung des Cyclobutans gebildeten 1,4-Dipol bieten sich drei Reaktionsmöglichkeiten: Erneuter Ringschluß, Addition von Methanol zum Acetal 38 oder Dissoziation in die Komponenten. Um den Dissoziationsschritt praktisch irreversibel werden zu lassen, wurde ein zweiter Enoläther in hoher Konzentration zugesetzt; durch Dissoziation gebildetes TONE wird dabei abgefangen unter Bildung des Acetals 39. Aus dem Verhältnis von 38

zu 39 läßt sich direkt das Verhältnis der Konstanten k_A zu k_{-I} angeben.

Von 63 ausgehend erhielt man fast ausschließlich 38; 39 trat nur in eben nachweisbarer Menge auf (ca 2%). Bei Verwendung anderer Cyclobutane, z.B. cis- und trans-1-Methoxy-2-methyl-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan fand der Enoläther-Austausch in noch geringerem Ausmaß statt; trotz günstiger analytischer Bedingungen war das zweite Acetal nicht nachweisbar.

Dieses Ergebnis zeigt, daß das Zwitterion im Alkohol kaum noch dissoziiert. Offensichtlich nimmt Alkohol eine sehr frühe Wechselwirkung mit dem Zwitterion auf und läßt neben dem Ringschluß und der Alkoholaddition kaum andere Konkurrenzreaktionen zu. Allerdings ist nicht leicht verständlich, warum in Alkohol die Dissoziation des Zwitterions stärker unterbunden wird als dessen Cyclisierung.

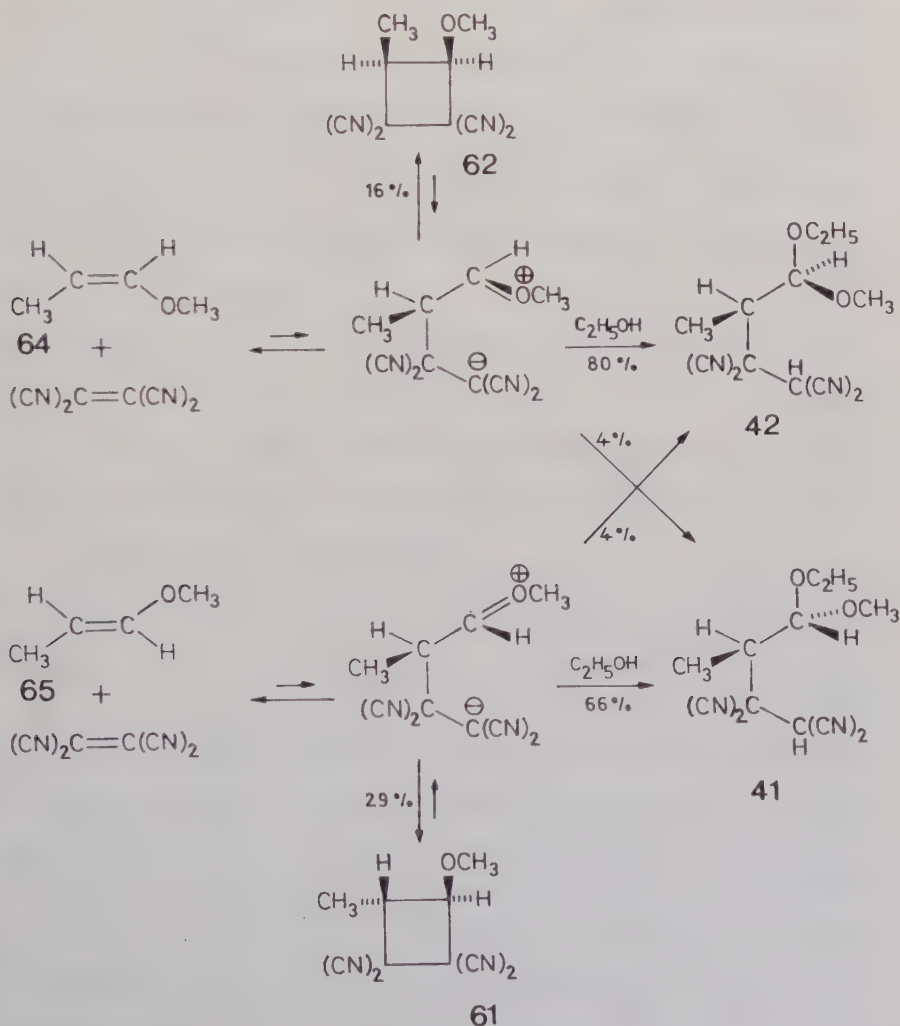
5. Die Stereochemie der Abfangreaktion und die Konformation des 1,4-Dipols

a. Bildung diastereomerer Acetale

Bei den Cycloadditionen des Tetracyanäthylens an cis,trans-isomere Enoläther sinkt die Stereoselektivität mit steigender Polarität des Lösungsmittels. In Acetonitril wurden bis zu 23% an nicht-stereospezifisch gebildeten Produkten gefunden ³⁹. Alkohole übertreffen Acetonitril in der Polarität; umso überraschender ist es deshalb, daß die Reaktion von TCNE mit Enoläthern in Alkoholen mit höherer Stereoselektivität verläuft, sowohl was die Bildung von Abfang-Acetal als auch die konkurrierende 2+2-

Cycloaddition anbelangt (Schema 6). Man gewinnt eine stereochemische Sonde, wenn man die Alkoxyreste von Enoläther und abfängendem Alkohol verschieden wählt.

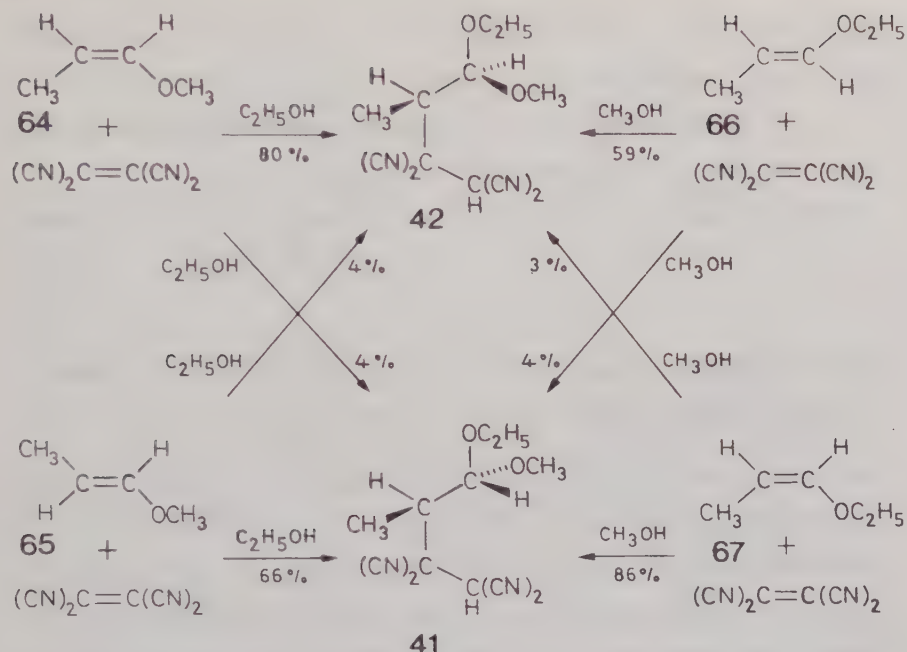
Schema 6.



Die Methyl-äthylacetale 41 und 42, die jeweils über zwei chirale Zentren verfügen, sind diastereomer und können im NMR anhand der Methoxysignale unterschieden werden. Aus Methyl-cis-propenyläther (64) entstand bei der Umsetzung mit TCNE in Äthanol bei 0°C überwiegend das Acetal 42 neben 16% cis-Cyclobutan 62; vom diastereomeren Acetal 41 fand man nur 4%, während das trans-Cyclobutan 61 nicht nachweisbar war. Die entsprechende Umsetzung von Methyl-trans-propenyläther (65) mit TCNE in Äthanol bei 0°C führte zum Acetal 41 neben 29% trans-Cyclobutan 61; am diastereomeren Acetal 42 fand man 4%, während ca 1% cis-Cyclobutan 62 an der unteren Nachweisgrenze lagen (im Schema 6 nicht eingezeichnet).

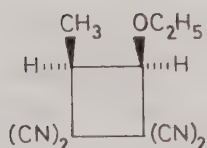
Es gibt noch eine zweite Möglichkeit als den Konfigurationswechsel des Enoläthers, um das untergeordnet auftretende, diastereomere Acetal zum Hauptprodukt zu machen, und das ist die Vertauschung des Enoläther-Methylrestes und des Alkohol-Äthylrestes (Schema 7). 42 entsteht als Hauptprodukt bei der Reaktion von Äthyl-trans-propenyläther (66) mit TCNE in Methanol; 41 wird bei der Umsetzung des cis-Isomeren 67 erhalten. Es ist bemerkenswert, daß die langsame Alkoholyse der Cyclobutan-Derivate die Acetale 41 und 42 mit noch höherer Stereoselektivität liefert als die Dreikomponenten-Addition. Beispielsweise vollzog sich die Acetalbildung aus Äthyl-cis-propenyläther (67) mit TCNE in Methanol mit 97-proz. Stereoselektivität zugunsten von 41; aus dem zugehörigen cis-1-Äthoxy-2-methyl-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan 68 in Methanol erhielt man dagegen 99% 41 neben 1% 42, obwohl die um 25° höhere Reaktionstemperatur eine geringere Selektivität erwarten ließe. Weitere Vergleiche sind der Tab. 24 zu entnehmen.

Schema 7.

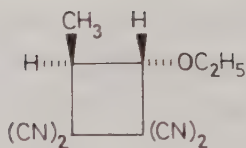


Tab. 24. Produkte der Umsetzung von cis- und trans-Propenylalkyläthern mit TCNE in Alkoholen sowie bei der Alkoholyse von Cyclobutanen

Reaktion	T (°C)	Acetale %		Stereoselektivität %	Cyclobutan %	
		<u>42</u>	<u>41</u>		<u>cis</u>	<u>trans</u>
<u>64</u> + TCNE in C_2H_5OH	0	80	4	95	16	< 1
<u>65</u> + TCNE in C_2H_5OH	0	4	66	94	~ 1	29
<u>66</u> + TCNE in CH_3OH	0	59	4	94	< 1	37
<u>67</u> + TCNE in CH_3OH	0	3	86	97	10	~ 1
<u>62</u> + C_2H_5OH	0	98	2	98	-	-
<u>68</u> + CH_3OH	25	1	99	99	-	-
<u>69</u> + CH_3OH	25	98	2	98	-	-



68



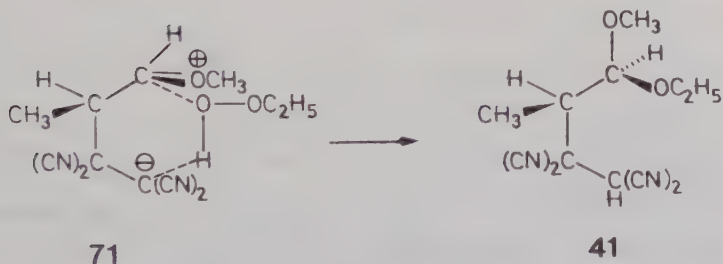
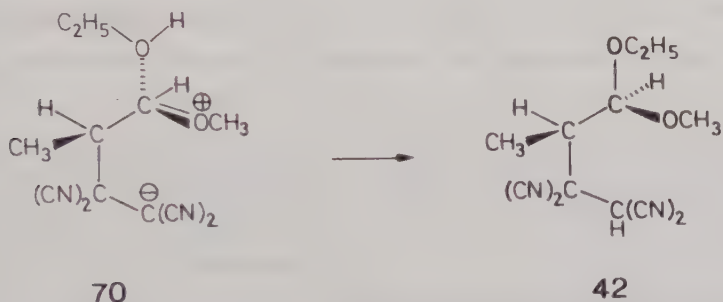
69

b. Wie reagiert das Zwitterion mit Alkohol? Röntgenstruktur-
analyse eines optisch aktiven Acetals

Die hohe Stereoselektivität der Abfangreaktion erfordert nicht nur eine Einschränkung der 1,2-Rotation im Zwitterion, auch der Alkoholangriff muß hoch-spezifisch erfolgen. In den Schemata 6 und 7 wurden den gemischten Acetalen bereits definierte Konfigurationen zugewiesen, ohne daß ein Beweis dafür geboten wurde. Es gilt, das Reaktionsereignis bei der Vereinigung des Alkohols mit dem Zwitterion unter die Lupe zu nehmen.

Liegt der 1,4-Dipol in einer U-Konformation (cisoide oder gauche-Konformation) vor, dann liegt hier das intramolekulare Analogon eines Kontakt-Ionenpaares vor; die Malodinitril-Anionengruppe "solvatisiert" optimal eine Fläche des Carboxonium-ions. Es liegt hier wohl die gleiche Mischung aus elektrostatischen Kräften, kovalenten und Charge-Transfer-Bindekräften vor wie bei den Ionenpaaren, die etwa als Zwischenstufe der Solvolyse organischer Halogenide und Tosylate postuliert werden. Der nucleophile Angriff auf das Zwitterion sollte sich "von außen" vollziehen, wie es der Übergangszustand 70 wiedergibt; die Innenseite wird vom Gegenion abgeschirmt.

Daneben ist ein cyclisches H-Brücken-Chelat 71, das zum diastereomeren Acetal führen würde, nicht von der Hand zu weisen. Die Ladungszentren sind hier durch eine Solvensmolekel getrennt; 71 entspricht dem solvens-separierten Ionenpaar in WINSTEINs Terminologie. Es fällt schwer, zwischen den beiden Reaktionswegen a priori zu entscheiden.



Zur Unterscheidung war die Kenntnis der relativen Konfiguration der Chiralitätszentren C-1 und C-2 in einem der Acetale 41 oder 42 erforderlich. Diese konnte wohl nur durch Röntgenstrukturanalyse erlangt werden. Dazu mußte jedoch eines der racemischen Gemische 41 oder 42 in die Enantiomeren gespalten werden. Aus

dem racemischen 42 konnten zwar dicke Einzelkristalle erhalten werden, welche nach Lösen annähernd gleiche positive und negative optische Drehung zeigten. Das Ergebnis war jedoch nicht regelmäßig reproduzierbar; gelegentlich erwiesen sich Kristalle als racemisch. Es gelang nicht, definierte Bedingungen zu finden, unter denen 42 als Konglomerat bzw. als Racemat kristallisierte.

Der Versuch, aus den aciden Acetalen diastereomere Salze herzustellen, scheiterte an der Basenempfindlichkeit der Abfangprodukte.

Es mußte somit ein anderer Weg beschritten werden, um die gewünschte Information zu erlangen. Die Abfangreaktion in einem optisch aktiven Alkohol sollte zu diastereomeren anstelle von enantiomeren Acetalen führen. Dabei bot die Cyclobutan-Alkoholyse mit ihrer noch höheren Stereoselektivität bessere Voraussetzungen als die Dreikomponenten-Addition für einen weitgehend einheitlichen Verlauf. Man sollte die beiden optisch aktiven Acetale, die drei Asymmetriezentren bergen, annähernd im 50:50-Verhältnis erwarten. Zwar ist die Cyclobutan-Ringöffnung in Alkoholen reversibel; die hohe Stereoselektivität des Ringschlusses lehrt aber, daß etwa aus einen (D)-cis-Cyclobutan nach Ringöffnung und Recyclisierung wieder das Ausgangsmaterial entsteht. Von einer asymmetrischen Induktion seitens des optisch aktiven Alkohols ist somit keine Änderung des 50:50-Verhältnisses der Acetale zu erwarten.

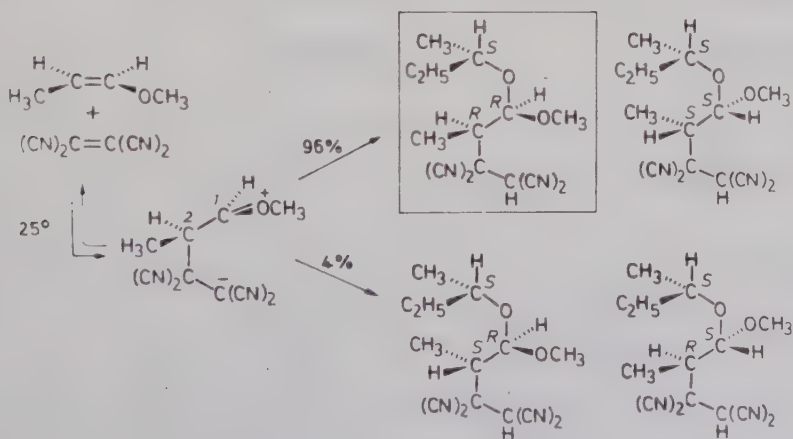
Ich unterwarf das cis-1-Methoxy-2-methyl-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan (62) der Alkoholyse in (S)-(+)-2-Butanol bei 20°C. Dieses System wurde ausgewählt, weil hier die zu erwartenden 2% an

nicht-stereospezifisch gebildetem Acetal bei der Kristallisation sicher in der Mutterlauge bleiben würden. Die Erfahrung hatte gelehrt, daß Methyl-cis-propenyläther mit höheren Alkoholen stets höher schmelzende und schwerer lösliche Abfang-Acetale bildete als das trans-Isomere.

Die Trennung der diastereomeren Acetale durch fraktionierte Kristallisation aus den üblichen Solventien erwies sich als mühsam. Beim langsamen Abkühlen der 0.25 M Reaktionslösung in (S)-2-Butanol kristallisierte dagegen als Spitzenfraktion ein Diastereomeres, das nach weiterem Umlösen aus Methylenchlorid/Cyclohexan in Schmelzpunkt ($99 - 101^{\circ}\text{C}$) und Drehwert ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} 74.9^{\circ}$) konstant war.

Für den Angriff des Alkohols "von außen" waren die in Schema 8 angegebenen Konfigurationen der Abfang-Acetale zu erwarten.

Schema 8



Bei der Reaktion über das solvens-separierte Ionenpaar sollte an die Stelle von RRS nunmehr RSS treten und statt SSS sollte SRS erscheinen.

Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung wurde von I. KARLE und J. FLIPPEN ⁹⁶ ausgeführt. Bei organischen Verbindungen ohne Schweratome können normalerweise nur relative Konfigurationen ermittelt werden. Da im optisch aktiven Acetal jedoch die S-Konfiguration des eingebauten 2-Butanols bekannt ist, können die absoluten Konfigurationen der Chiralitätszentren C-1 und C-2 angegeben werden. Wie das Stereobild der Abb. 12 bestätigt, liegen beide in der R-Konfiguration vor. Es handelt sich um die eingerahmte Verbindung in Schema 8.

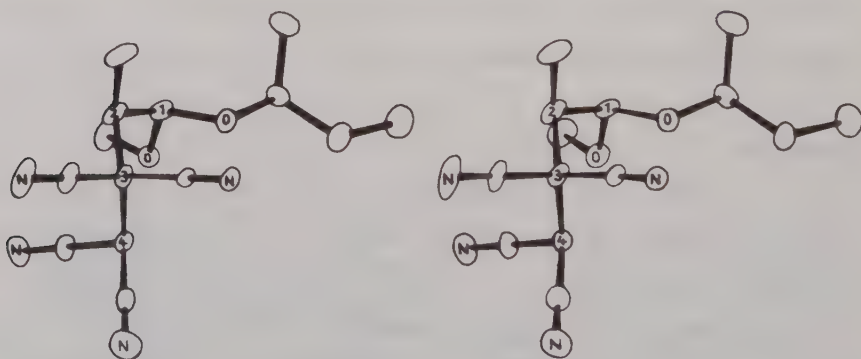


Abb. 12. Stereobild von (1R,2R)-1-(S-sec-Butoxy)-3,3,4,4-tetracyan-1-methoxy-2-methyl-butan (46)

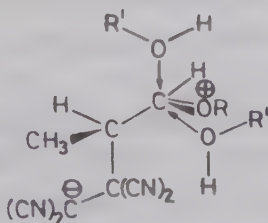
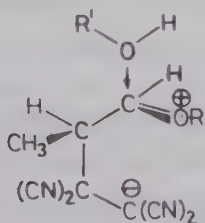
Der Alkoholangriff muß von außen erfolgt sein. Selbstverständlich hätte das zweite Diastereomere des Schemas 8 die gleiche Entscheidung über den Reaktionsablauf ermöglicht; auch hier be-

finden sich Methoxy- und Methylgruppe an C-1 und C-2 in obiger Projektionsschreibweise cis-ständig.

c. Die Konformation des 1,4-Dipols

Der hochspezifische Alkoholangriff von der Außenseite her läßt sich nur mit einer U-Konformation des Zwitterions vereinbaren. Unsere experimentellen Ergebnisse widersprechen damit der von P. HOFMANN und R. GLEITER ³⁵ auf der Basis der Through-Bond-Wechselwirkung ausgeführten EH-Rechnung, die für ein Modell-Zwitterion aus Hydroxyäthylen und 1,1-Dicyanäthylen höhere Stabilität in der Z- oder anti-Konformation ergab. Das EH-Verfahren mußte schon deshalb zu einem unzutreffenden Resultat führen, weil Formalladungen nicht eingehen, also die Coulomb-Attraktion zwischen den Ladungszentren des Zwitterions vernachlässigt wird.

Ein bezüglich der 2,3-Bindung anti-Konformerer des Zwitterions sollte vom Alkohol weitgehend unselektiv von beiden Seiten angegriffen werden; im Extremfall sollte man aus cis- und trans-Enoläther ähnlich zusammengesetzte Diastereomeren-Gemische erhalten. In einer cisoiden oder gauche-Konformation des Zwitterions ist dagegen die Innenseite des Carboxonium-Zentrums von der Malodinitril-Aniongruppe abgeschirmt. Der Alkoholangriff kann nur von außen erfolgen.

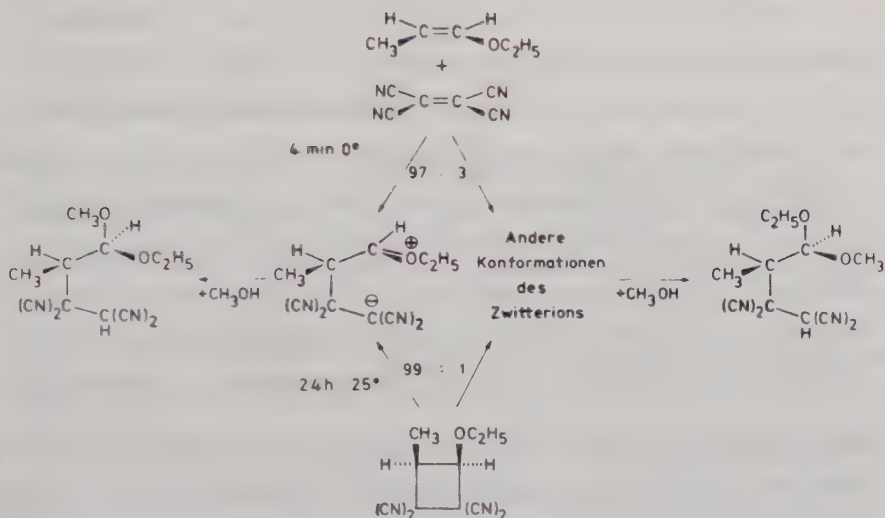


Wie weiter unten näher ausgeführt, sorgt die Through-Bond-Wechselwirkung in Tetramethylen-Systemen für eine erhöhte Rotationsbarriere der 1,2- und 3,4-Bindung, verglichen mit der 2,3-Bindung. Auch wenn ein Tetramethylen-System - unser Zwitterion ist ein solches - primär in der anti-Konformation gebildet würde, könnte die Konfiguration der olefinischen Reaktanten im 2+2-Cycloaddukt teilweise oder weitgehend erhalten bleiben. Die Erfahrung lehrt allerdings, daß 2+2-Cycloadditionen über Zwitterionen von höherer Stereoselektivität sind als diejenigen über 1,4-Biradikale. Das weist auf die Bedeutung der Coulomb-Attraktion der Ladungszentren, die natürlich die cisoid oder gauche-Konformation günstiger macht als die anti-Konformation.

Die Alkohol-Anlagerung an das Zwitterion genießt vor dessen Cyclisierung einen bis zu 13-fachen Geschwindigkeitsvorteil (Tab. 19). Die Stereoselektivität der Abfangreaktion erfordert, daß 1,2- und 2,3-Rotation unterbleiben, daß die Zwitterionen also bereits in einer U-Konformation (cisoid oder gauche) gebildet werden. Wieder ist der Vergleich der Stereochemie von Cyclobutan-Alkoholyse und Dreikomponenten-Addition lehrreich (Schema 9). Bei der ersteren werden fast nur Zwitterion-Konformationen gebildet, welche hochspezifisch Alkohol addieren. Bei der Dreikomponenten-Reaktion treten in etwas höherem Maß konformative "Ausreißer" auf, deren Umsetzung mit Alkohol für den geringen Anteil nichtselektiver Acetale verantwortlich ist.

Wie erklärt sich die im Alkohol im Vergleich zum weniger polaren Acetonitril höhere Stereospezifität der konkurrierenden Cycloaddition? Nur 1,4-Dipole mit einer für die Cyclisierung idealen Konformation haben die Chance dem Alkoholangriff durch

Schema 9.



raschen Ringschluß zu entgehen; Zeit für die 1,2-Rotation verbleibt dabei nicht. Zwitterionen abweichender Konformation - im nichtalkoholischen Solvens erleiden diese in hohem Maß 1,2-Rotation und Dissoziation - fallen dem Alkoholangriff anheim, der hier naturgemäß weniger selektiv ist. Das bedeutet, daß zwar nicht-stereospezifische Acetale, dagegen kaum epimere Cyclobutane gefunden werden (Tab. 24).

Welche Kräfte sind es, die eine U-Konformation des Zwitterions gegenüber anders orientierten Spezies bereits bei der Entstehung begünstigen? Vermutlich ist es die bereits erwähnte Kombination von elektrostatischen, Charge-transfer- und kovalenten Bindungskräften, wie sie auch für das klassische Kontakt-Ionenpaar diskutiert wird.

Wie sieht nun die ideale Konformation aus? Ein cisoides Zwitterion mit C-1 bis C-4 in einer Ebene würde an der 2,3-Bindung unter konformativer Spannung leiden, der es durch Übergang in die gauche-Konformation entgeht. Diese muß nicht einmal ideal mit diedrischem Winkel von 60° ausgebildet sein, da die Coulomb-Attraktion der Ladungszentren den Winkel zu vermindern sucht. Auch in der gauche-Konformation kann die Wechselwirkung des leeren und des doppelt besetzten π -Orbitals in 1,4-Stellung erhalten bleiben, wenn eine geringfügige Winkeldrehung um die 1,2- und die 3,4-Achse die π -Orbitale "gegeneinander" gerichtet hält.

Ein Zwitterion in einer solchen angenäherten gauche-Konformation stellt unserer Meinung nach den besten Kompromiß dar und erklärt alle experimentellen Befunde. Gestützt wird unsere Ansicht durch die bereits früher zitierte ab initio-Berechnung des Tetramethylen-Biradikals durch SEGAL ²⁷, die gezeigt hatte, daß die gauche-Konformation ein Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellt. Auf dieser liegt die transoide Konformation energetisch zwar noch um 1.06 kcal tiefer; vermutlich drehen sich die konformativen Stabilitäten für unser Zwitterion aber aus zwei Gründen um:

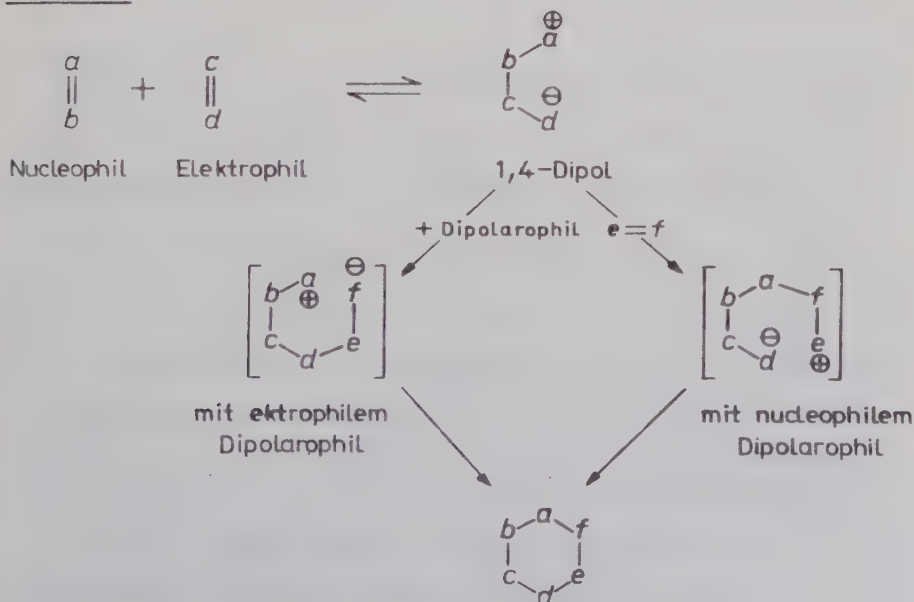
1. Die 2,3-Bindung trägt nicht wie im Tetramethylen zwei Substituenten, sondern deren fünf, was die Unterscheidung von anti und gauche sowieso schon beeinträchtigt.
2. Die Coulomb-Attraktion sucht den Abstand der Ladungszentren möglichst gering zu halten.

H. Abfangen des 1,4-Dipols durch Addition an Heteromehrfachbindungen

1. 1,4-Dipolare Cycloadditionen

1965 wurde das Konzept der 1,4-Dipolaren Cycloaddition als allgemeines Syntheseprinzip eingeführt ⁹⁷. Ein frühes Beispiel bot die bereits von DIELS und ALDER ⁹⁸ entdeckte Umsetzung von Pyridin mit Acetylendicarbonester; die Reaktion wurde jedoch mechanistisch unzutreffend gedeutet. Der aus einem nucleophilen und einem elektrophilen Doppelbindungssystem entstandene 1,4-Dipol addiert sich gemäß Schema 10 an das Dipolarophil, welches seinerseits nucleophil oder elektrophil sein muß. Über eine neue Zwischenstufe, einen 1,6-Dipol, entsteht das sechsgliedrige Ring-system.

Schema 10.



Die Notwendigkeit, in der gebildeten Zwischenstufe positive oder negative Ladung zu stabilisieren, schränkt die Auswahl an Dipolarophilen ein. Dennoch ist die 1,4-Dipolare Cycloaddition bereits an zahlreichen Beispielen verifiziert³³. Beispielsweise konnte der aus Dimethylketen und Dialkylamino-isobuten entstandene 1,4-Dipol mit überschüssigem Keten abgefangen werden¹⁰⁰. Aus Isochinolin mit Acetylendicarbonester in situ hergestellte 1,4-Dipole^{101, 102} ließen sich mit Dipolarophilen wie Phenylisocyanat, Azodicarbonester, Mesoxalester usw. umsetzen. Auch auf die 1,4-Dipolaren Cycloadditionen der von GOMPPER, ELSEER und WETZEL^{36, 46} durch Umsetzung von Enaminen, Keten-S,N-acetalen und Ketenaminalen mit Schwefelkohlenstoff erhaltenen, selbst bei Raumtemperatur relativ stabilen 1,4-Dipole sei hier hingewiesen.

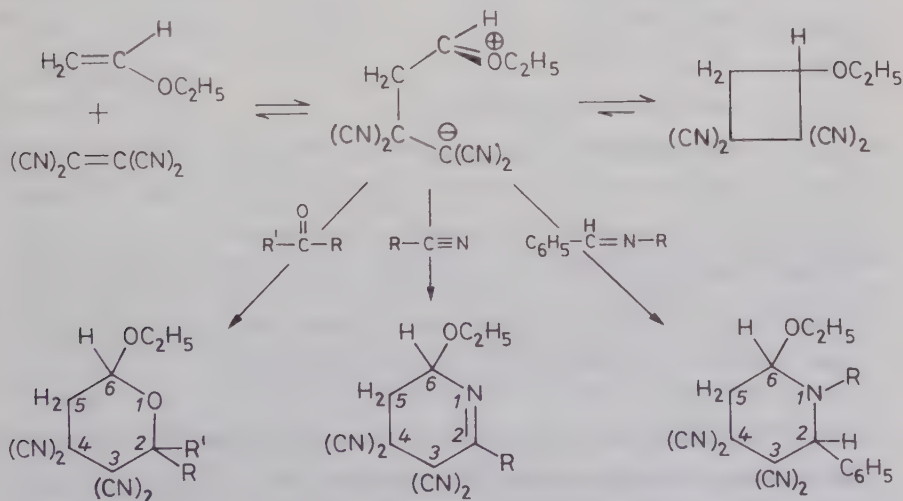
2. Kinetisch determinierte Abfangreaktionen

Die bei der Cycloaddition des Tetracyanäthylens an Enoläther auftretende Zwischenstufe entspricht obiger Definition des 1,4-Dipols. Zahlreiche Abfangversuche mit Dipolarophilen wie Diphenylketen, Acetylendicarbonester, Acrylester, Phenylisocyanat, Schwefelkohlenstoff, Schwefeldioxid usw. scheiterten; die kinetische Reaktionssteuerung führte stets zum Cyclobutan-Abkömmling. Einzig einige Heteromehrfachbindungssysteme erwiesen sich als aktiv genug, einen meßbaren Anteil der Zwischenstufe in einer 1,4-Dipolaren Cycloaddition der zum Vierring führenden Cyclisierung zu entziehen. So erhielt man bei der Umsetzung von Äthyl-vinyläther mit TCNE in Aceton unter Bedingungen des kinetischen Reaktionsabschlusses (Reaktionsdauer 10 min bei 20°C) 6% eines Oxan-Derivats, eines Addukts der drei Kompen-

ten Äthyl-vinyläther, TCNE und Aceton. In Acetonitril gelangte man unter gleichen Bedingungen zu 4% eines Tetrahydro-pyridin-Derivats neben 96% des Cyclobutans. Diese kinetisch gesteuerten Abfangprodukte wurden aber erst gefunden, nachdem der Unterschied zwischen kinetischem und thermodynamischem Reaktionsab-schluß bei den von mir untersuchten Modellen offenbar wurde.

3. Isolierung und Struktur der sechsgliedrigen Heterocyclen

In nahezu quantitativer Ausbeute erhielt man die genannten Hetero-cyclen unter Bedingungen thermodynamischer Reaktionssteuerung, d.h. bei mehrtägigem Aufbewahren von 1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-cyclo-butan (63) in Aceton bzw. Acetonitril. Die aus TCNE und Enol-äthern gebildeten Cyclobutan-Derivate liefern in polaren Solven-tien eine kleine Gleichgewichtskonzentration an 1,4-Dipol, welcher von geeigneten Dipolarophilen langsam, aber irreversibel abgefangen werden kann.



Die sehr schnelle Alkoholyse der Verbindung 63 hatte gezeigt, daß dieses Cycloaddukt eine besonders mobile Beziehung zum Zwitterion unterhält. Dies bestätigte sich auch experimentell. Neben der C=N-Dreifachbindung in Nitrilen und der C=O-Doppelbindung in Aldehyden und Ketonen erwies sich auch die C=N-Doppelbindung in aromatischen Azomethinen als geeignetes Dipolarophil.

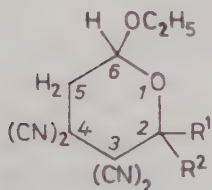
Tab. 25. Sechsgliedrige Heterocyclen durch Umsetzung von 63 mit verschiedenen Dipolarophilen

Formel	Dipolarophil	Reaktionszeit (d bei 25°C)	Ausb. ^a %	Schmp. °C
<u>72</u>	Aceton	7	99	155-156
<u>73</u>	Benzaldehyd	7	95	149-150
<u>74</u>	Propionaldehyd	2	28 ^b	116-117
<u>75</u>	Acetonitril	21	99	106-107
<u>76</u>	Benzonitril	3 ^c	40	99-101/82 ^d
<u>77</u>	Benzyliden-N-methylamin	3	63	146-147
<u>78</u>	Benzyliden-N-äthylamin	3	63	140-141.5

^a63 und die Dipolarophile mußten in hochreiner Form eingesetzt werden, andernfalls verringerte sich die Ausbeute beträchtlich; ^bpolymerer Aldehyd erschwert die Aufarbeitung, Ausbeute aus diesem Grund gering; ^cbei 60°C; ^dallotrope Formen.

Der Oxan-Abkömmling 72 bildete sich bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ca einem Tag, während das Acetonitril-Addukt 75 mit einer Halbwertszeit von vier Tagen entstand. Relativ reaktionsträge war Benzonitril; hier war Erwärmen auf 60°C notwen-

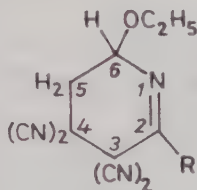
dig, was die Ausbeute infolge teilweiser Zersetzung des Cyclobutans 63 verringerte. Benzaldehyd reagierte unter Bildung von 95% 73; dagegen erschwerte polymerer Aldehyd die vollständige Erfassung des Propionaldehyd-Addukts 74. Die Bemühungen, den 1,4-Dipol zur Anlagerung an nucleophile oder elektrophile C=C-Doppelbindungen zu veranlassen, waren bislang vergebens.



72 $R^1, R^2 = \text{CH}_3$

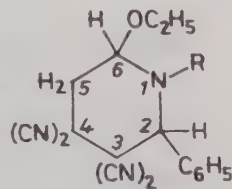
73 $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$

74 $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$



75 $R = \text{CH}_3$

76 $R = \text{C}_6\text{H}_5$



77 $R = \text{CH}_3$

78 $R = \text{C}_2\text{H}_5$

Die Struktursicherung der Addukte 72 bis 78 erfolgte durch NMR- (Tab. 26) und IR-Spektren sowie durch Analyse und Molekülmasse-Bestimmung.

Die Verbindungen 75 und 76 zeigen im IR die intensive C=N-Bande bei 1677 bzw. 1648 cm^{-1} .

Den NMR-Spektren der Heterocyclen gemeinsam ist die ABX-Aufspaltung der Protonen an C-5 und C-6. In den Abb. 13-15 sind einige experimentelle Spektren den mit Computerprogramm LAME 8 ⁷² berechneten ABX-Teilen gegenübergestellt. Die Äthoxygruppe befindet sich in allen Addukten an einem Asymmetriezentrum, enthält also diastereotope Methylenprotonen. Das komplizierte Aufspaltungsmuster der in Abb. 13-15 als A bezeichneten CH_2 -Gruppe zeigt

Anisochronie an, während die benachbarte Methylgruppe als Triplett erscheint.

Im Aceton-Addukt 72 sind die beiden 2-Methylgruppen nichtäquivalent und geben zu Singulettts bei τ 8.08 und 8.17 Veranlassung. Im Acetonitril-Addukt 75 unterhalten 2-Methyl und 6-H eine Long-range-Kopplung vom Homoallyltyp mit 1.9 Hz.

Tab. 26. ^1H -NMR-Signale der Heterocyclen 72-78 in CDCl_3 bei 60 MHz und TMS als internem Standard

Formel	$\tau(5\text{-H})$	$\tau(6\text{-H})$	$J_{5,5}$ (Hz)	$J_{5,6}$ (Hz)	Weitere Signale
<u>72</u> ^a	7.00	7.22	4.67	-15.1	3.3 5.4 2-CH ₃ 8.08, 8.17
<u>73</u>	7.21	7.44	4.98	14.7	2.0 10.0 2-H 4.88
<u>74</u>	7.32	7.62	5.17	14.5	1.6 9.8 2-C ₂ H ₅ 7.7-8.3, 8.83
<u>75</u>	7.17	7.68	4.7-5.1	14.8	4.9 8.8 2-CH ₃ 7.47
<u>76</u> ^a	7.08	7.50	4.69	-14.7	4.9 8.7 C ₆ H ₅ 2.0-2.6
<u>77</u> ^a	7.13	7.36	5.55	-15.0	2.5 2.6 2-H 5.43, NCH ₃ 7.71
<u>78</u>	7.10	7.42	5.40	15.0	2.7 2.3 2-H 5.28

^aParameter des ABX-Systems der Ringprotonen mit LAME 8 berechnet;
72 Spektrum in Deuteroacetone.

Bei den Addukten 73, 74, 77 und 78 können Diastereomere erwartet werden. Isoliert wurde jeweils jedoch nur ein Isomeres; auch die Untersuchung der Rohprodukte durch NMR und analytische Dünnschichtchromatographie erbrachte keinen Hinweis auf das Vorliegen von Isomerengemischen.

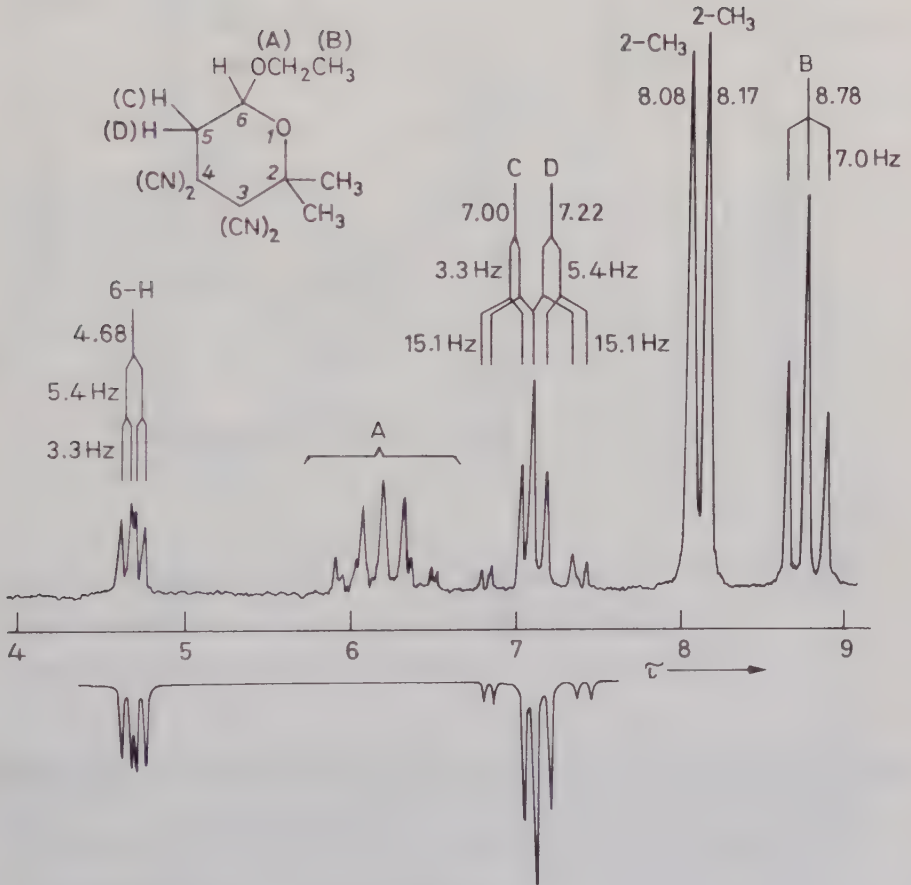


Abb. 13. ^1H -NMR-Spektrum von 6-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-2,2-dimethyl-oxan (72) bei 60 MHz in Deuteroacetone mit TMS als internem Standard und berechnetes ABX-System

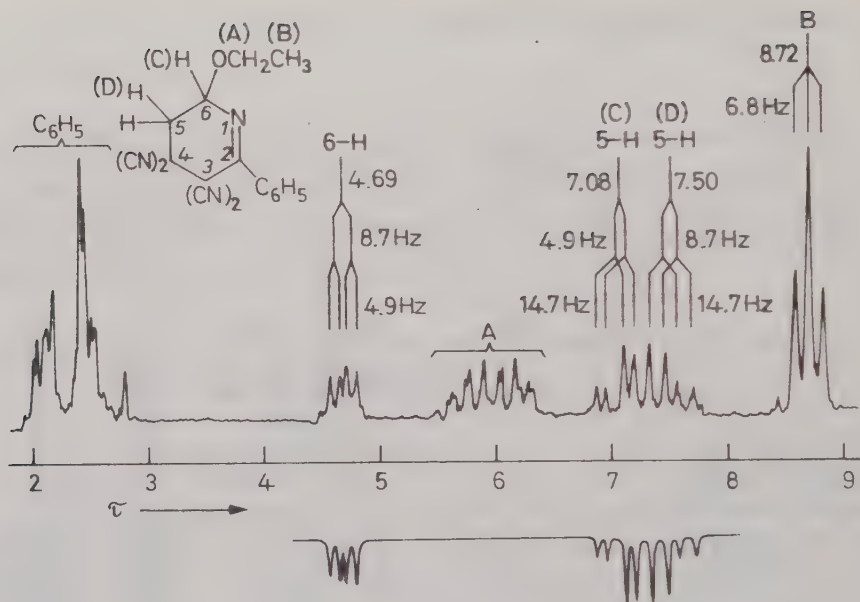


Abb. 14. ^1H -NMR-Spektrum von 6-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-2-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-pyridin (76) bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard und berechnetes ABX-System

Die Kopplungskonstanten $J_{5,6}$ können als Schlüssel zur Stellungs-
zuordnung der Protonen an C-5 und C-6 dienen und darüber hinaus
auch Hinweise auf die Stellung der Reste an C-2 und C-6 geben.
Die sehr unterschiedlichen 5,6-Kopplungen in den Addukten 73
und 74 werden verständlich, wenn man annimmt, daß der Sechsring
in einer Konformation vorliegt, in der die Äthoxygruppe vorzugs-
weise die äquatoriale Position einnimmt. Dann würde die trans-
5,6-Kopplung zwischen zwei achsialen Protonen (aa), die cis-
Kopplung zwischen achsialem und äquatorialem Proton (ae) statt-
finden. In Cyclohexan-Derivaten findet man für die aa-Kopplung

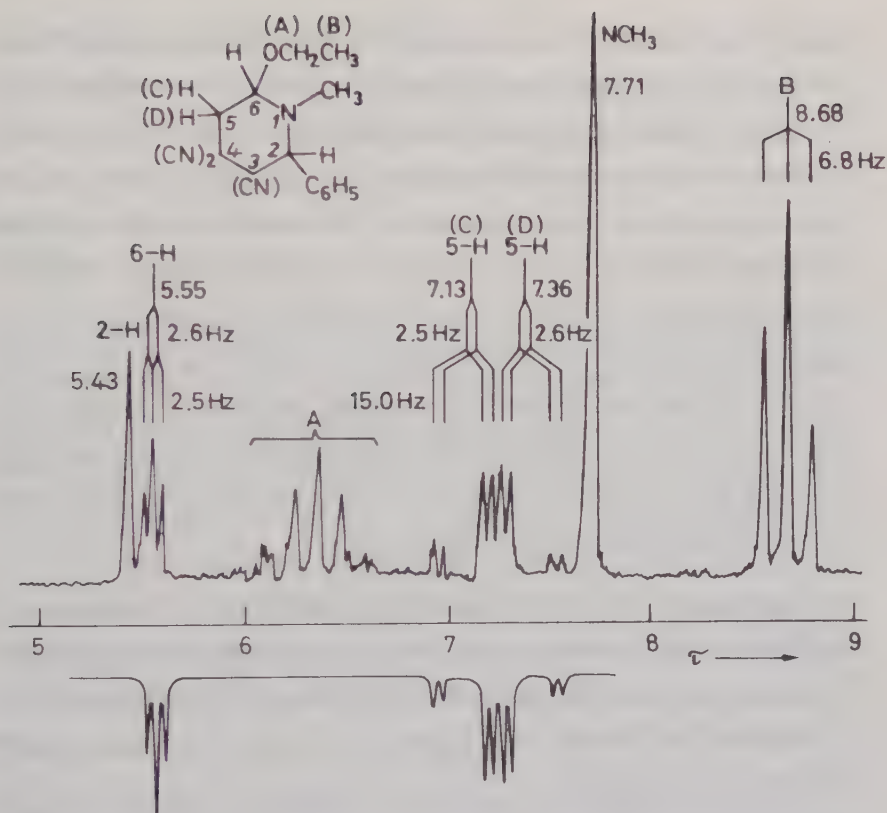


Abb. 15. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 6-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-1-methyl-2-phenyl-piperidin (77) bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard und berechnetes ABX-System

10-13 Hz, für die ae-Kopplung 2-5 Hz. In den Verbindungen 72 und 74 dürften die benachbarten Sauerstoff-Funktionen die J-Werte vermindern. Das bei tieferem Feld absorbierende 5-H weist in beiden Fällen die kleinere 5,6-Kopplung auf, woraus man schließt, daß es cis-ständig zu 6-H ist; das bei höherem Feld erscheinende 5-H mit der größeren aa-Kopplung steht somit cis zur Äthoxygruppe.

Großen Einfluß auf die Population der Konformeren hat zweifellos die relative Stellung der Reste an C-2 und C-6. Würden in 73 oder 74 beide trans zueinander stehen, so sollten die Konformationen des Sechsrings vergleichbare Population aufweisen, da jeweils ein Substituent äquatoriale und einer achsiale Position einnehmen müßte. Nur bei einer cis-Stellung der Reste können beide äquatorial stehen. Im ersteren Fall sollte sich die 5,6-trans-Kopplung als Durchschnittswert zwischen dem aa-Typ (10-13 Hz) und dem ee-Typ (2-5 Hz) ergeben. Da dies in 73 und 74 nicht der Fall ist, darf man mit gewisser Reserve auf eine cis-Stellung der Substituenten an C-2 und C-6 schließen, was vermutlich auch thermodynamisch günstig ist.

Ein geringerer Besetzungsunterschied kann für die Konformeren von 72 erwartet werden, da der Einfluß der Substituenten an C-2 hier entfällt. Tatsächlich liegen die 5,6-Kopplungen hier in einer Größe, wie sie als Mittelwert beider Konformationen erwartet werden können.

Einer abweichenden Situation begegnet man in 77 und 78. Zwei, mit jeweils ca 2.5 Hz sehr kleine Kopplungskonstanten, lassen sich als ae- und ee-Kopplung deuten; die Äthoxygruppe müßte damit in der bevorzugten Konformation achsial stehen. Diese Konformation könnte jedoch nur durch äquatoriale Position der Phenylgruppe an C-2 erzwungen werden, was bedeuten würde, daß letztere hier trans-ständig zur Äthoxygruppe ist.

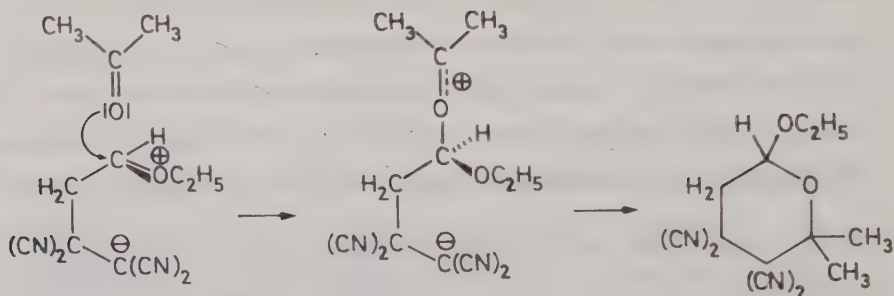
Man könnte auch hier daran denken, cis,trans-isomere Enoläther einzusetzen und den sterischen Ablauf der 1,4-Dipolaren Cycloaddition der zwitterionischen Zwischenstufe zu verfolgen. Unter

den Bedingungen des thermodynamischen Reaktionsabschlusses muß man allerdings damit rechnen, daß die cis,trans-isomeren Zwitterionen vor der Bildung des sechsgliedrigen Ringes teilweise oder vollständig äquilibrieren. Allenfalls könnte man - mit einigem analytischen Aufwand allerdings - das Geschwindigkeitsverhältnis von Rotation zu 1,4-Dipolarer Cycloaddition ermitteln.

Sinnvoll wäre die Prüfung des sterischen Ablaufs nur unter den Bedingungen des kinetischen Reaktionsabschlusses. Einige provisorische Versuche von STEINER lehrten, daß bei Verwendung von Propenyl-alkyläthern das Ausmaß der kinetisch gebildeten sechsgliedrigen Ringe noch kleiner ist als beim oben als Modell gewählten Äthyl-vinyläther. STEINER hätte nicht die cis,trans-Isomerisierung diastereomerer 2+2-Cycloaddukte in Acetonitril verfolgen können, wenn in diesem System die 1,4-Dipolare Cycloaddition an die Nitrilgruppe nicht so außerordentlich langsam wäre.

Neben den eingangs erwähnten Dipolarophilen wurden auch Verbindungen wie Hexachloraceton und Chloral auf ihre Eignung als Reaktionspartner untersucht. Diese Carbonylverbindungen würden negative Ladung in einer Zwischenstufe besonders gut stabilisieren. Aus dem Scheitern der Versuche darf man schließen, daß die 1,4-Dipolare Cycloaddition unseres Zwitterions wohl durch nucleophilen Angriff des Dipolarophils auf das positive Zentrum des Zwitterions eingeleitet wird, wie es im Schema 11 dargestellt ist. Die negative Ladung erfährt in der Malodinitril-Gruppe offenbar beste Stabilisierung.

Schema 11.

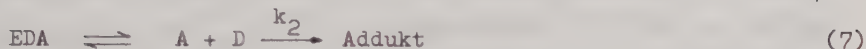


I. Die Rolle des EDA-Komplexes bei Cycloadditionen der Polycyanäthylene; Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante

Die Frage, ob EDA-Komplexe, gebildet aus Reaktanten mit Donor- und Akzeptorvermögen, auf der Reaktionskoordinate organischer Umsetzungen liegen oder nur in einem Blindgleichgewicht auftreten, wurde häufig diskutiert und bearbeitet ⁵². Das experimentell nur schwierig zugängliche Problem muß meist noch als ungelöst gelten.

Bei der Diels-Alder-Reaktion untersuchte man die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Reaktanten-Konzentration und suchte daraus Schlüsse zu ziehen. ANDREWS und KEEFER ¹⁰⁴ fanden bei der Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid (D) an 9,10-Dimethylantracen (A), daß die Geschwindigkeitskonstante k_2 mit steigender Dienophil-Konzentration fällt. Daraus wurde geschlossen, daß die Reaktion entweder über den EDA-Komplex (Gl. 6) oder, kinetisch ununterscheidbar, über die Vereinigung der nicht komplexierten Reaktanten verläuft (Gl. 7). Dagegen soll eine Reaktion zwischen EDA-Komplex und unkomplexiertem Dienophil

(Gl. 8) auszuschließen sein.



Aus Gl. (6) und (7) lassen sich leicht (9) und (10) herleiten, in denen K die Komplex-Gleichgewichtskonstante bedeutet; in beiden Fällen gibt sich die reziproke experimentelle Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung als lineare Funktion der Dienophil-Konzentration zu erkennen. Für (8) leitet man dagegen eine Beziehung ab, die eine nichtlineare Abhängigkeit erwarten läßt.

$$\text{Für (6) gilt: } 1/k_{\text{exp}} = 1/k_1 + K \cdot [D]/k_1 \quad (9)$$

$$\text{Für (7) gilt: } 1/k_{\text{exp}} = 1/k_2 K + [D]/k_2 \quad (10)$$

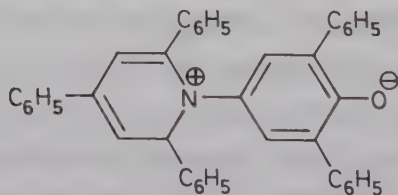
Obzwar die Autoren lineare Beziehungen erhalten, woraus sie auf die Gültigkeit der Schemata (6) oder (7) schließen, bieten sich einige Ansatzpunkte zur Kritik. Steigende Dienophil-Konzentration sollte, die Gültigkeit der Gl. (9) und (10) vorausgesetzt, in jedem Fall zur Abnahme von k_{exp} führen. In Halogenkohlenwasserstoffen war diese Forderung erfüllt, in Aceton dagegen wurde ein leichtes Ansteigen von k_{exp} mit wachsender Dienophil-Konzentration beobachtet. Alle gefundenen Geschwindigkeitseffekte waren relativ klein. Wir halten es für möglich, daß die erwähnten Geschwindigkeitseffekte auf eine Änderung der Polarität des Reaktionsmediums als Folge steigender Dienophil-Konzentration zurückzuführen sind und daher keine Auskunft über die Rolle von EDA-Komplexen bei der Diels-Alder-Reaktion geben.

Die 2+2-Cycloaddition weist wesentlich höhere Solvenseffekte auf ^{16,41} als die Diels-Alder-Addition ⁸ und sollte auf eine Polaritätsänderung, bedingt durch variierende Reaktanten-Konzentration, empfindlicher ansprechen. WILEY ¹⁰⁵ hatte im System TCNE + p-Methoxystyrol in Nitromethan und in Acetonitril eine Abnahme von k_2 bei Zunahme der p-Methoxystyrol-Konzentration von 0.05 mol/l auf 0.20 mol/l beobachtet, während in Toluol unter gleichen Bedingungen eine 1.7-fache Reaktionsbeschleunigung auftrat.

Wir untersuchten die Cycloaddition von Tetracyanäthylen an 3,4-Dihydro-2H-pyran in verschiedenen Solventien bei steigender Enoläther-Konzentration.

1. Die Abhängigkeit der Cycloadditions-Konstante von der molaren Konzentration des Dihydropyrans in verschiedenen Solventien

Die Cycloaddition wurde photometrisch in Gegenwart eines großen Überschusses an 3,4-Dihydro-2H-pyran unter Bedingungen der Reaktion pseudoerster Ordnung verfolgt. Als Maß für die Polarität der untersuchten Lösungen ermittelte man den Solvensparameter E_T nach DIMROTH und REICHARDT ¹⁰⁶. Die Messung dieses empirischen Parameters erfolgt photometrisch über die langwellige Absorptionsbande des Pyridinium-Betains 79. Diese Bande zeigt eine unge-



wöhnlich große negative Solvatochromie und überstreicht im Polari-
tätsbereich der gängigen Solventien nahezu den gesamten sichtba-
ren Bereich. E_T ergibt sich aus der Wellenzahl $\bar{\nu}$ nach der Formel:

$$E_T = \bar{\nu} \cdot 2.859 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mol} \quad (11)$$

Die Abhängigkeit des E_T -Wertes vom Dihydropyran-Anteil ist in
Abb. 16 dargestellt; für Mischungen von Solventien stark unter-
schiedlicher Polarität ist die starke Abweichung der E_T -Kurve von
der Linearität charakteristisch ¹⁰⁶. E_T - und Kinetik-Messung wur-
den jeweils mit den gleichen Mischungen vorgenommen, deren Zusam-
mensetzung den eingezeichneten Punkten in Abb. 16 entspricht.

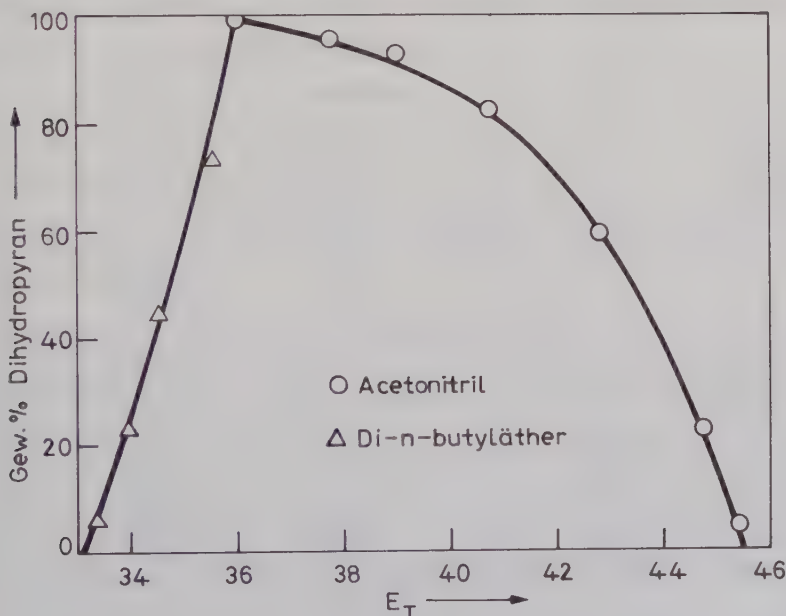


Abb. 16. Abhängigkeit des E_T -Wertes vom Anteil an Dihydropyran
in den Solventien Acetonitril und Di-n-butyläther

Tab. 27. Geschwindigkeitskonstanten der 2+2-Cycloaddition von TCNE an 3,4-Dihydro-2H-pyran und E_T -Werte für verschiedene Enoläther-Solvens-Mischungen

Solvens	Dihydropyran		$k_{1\psi} \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	E_T
	(mol/l)	(Gew.%)	(s ⁻¹)	(l/mol·s)	(kcal/mol)
Acetonitril	0.438	4.73	3.19	7.28	45.5
	2.20	22.8	11.9	5.40	44.7
	6.08	59.3	8.11	1.33	42.8
	8.81	82.5	3.29	0.373	40.8
	10.11	93.2	1.17	0.115	39.0
	10.52	95.6	0.604	0.0574	37.9
	10.96	100	0.200	0.0182	36.0
Dioxan	0.557	4.62	0.00853	0.0153	36.0
	4.63	39.6	0.0745	0.0161	36.0
	7.68	67.0	0.134	0.0175	36.0
	10.96	100	0.200	0.0182	36.0
Di-n-butyläther	0.547	5.98	0.00112	0.00205	33.4
	2.17	23.0	0.00784	0.00361	34.0
	4.39	44.6	0.0245	0.00558	34.6
	7.64	74.0	0.127	0.0166	35.6
	10.96	100	0.200	0.0182	36.0

2. Korrelation von $\log k_2$ mit dem Solvensparameter E_T

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Konzentration eines Reaktionsteilnehmers ist ein Paradoxon. Ist doch die Geschwindigkeitskonstante definitionsgemäß der hinsichtlich der Konzentration bereinigte Term der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung! In Gegenwart einer variablen großen Überschußkonzentration am cyclischen Enoläther Dihydropyran folgt die Cycloaddition der pseudoersten Ordnung. Die Division von $k_1\psi$ durch die molare Dihydropyran-Konzentration sollte zum konzentrationsunabhängigen k_2 -Wert führen. Aus Tab. 27 entnimmt man nun eine erstaunliche Abhängigkeit des k_2 von der Dihydropyran-Konzentration. Der k_2 -Wert nahm in Acetonitril um einen Faktor von 400 ab, wenn man die Enoläther-Konzentration von 0.44 mol/l (4.7 Gew.%) auf 11 mol/l (100 Gew.%) erhöhte. In Di-n-butyläther dagegen stieg k_2 auf den neunfachen Wert, wenn man von einer 0.55 molaren zur 11 molaren Lösung überging. In Dioxan änderte sich k_2 nur unbedeutend.

Normalerweise ist die Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante ein Indiz dafür, daß die Reaktionsordnung nicht richtig erfaßt wurde. Nicht so hier! Schon eingangs wurde die ungewöhnlich große Abhängigkeit der Geschwindigkeit der 2+2-Cycloaddition des TCNE als Indiz für die zwitterionische Zwischenstufe vorgestellt ⁴¹. Dihydropyran, mit einem E_T -Wert von 36.0 kcal/mol relativ unpolar, bewirkt bei steigender Konzentration im polaren Acetonitril ($E_T = 46.0$) eine Polaritätsabnahme, die sich in einer starken Senkung der Geschwindigkeitskonstante niederschlägt. Im wenig polaren Di-n-butyläther dagegen ($E_T = 33.4$) steigt die Polarität mit der Dihydropyran-

Konzentration; in Dioxan, das den gleichen E_T -Wert wie der Enol-äther aufweist, hängt die Polarität nicht von der Dihydropyran-Konzentration ab.

Trägt man die Logarithmen der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten k_2 gegen die E_T -Werte der Enoläther-Solvens-Mischungen auf, so erhält man die ausgezeichnete lineare Beziehung der Abb. 17, die beweist, daß die gesamte Konzentrationsabhängigkeit des k_2 allein auf die Polaritätsänderung des Reaktionsmediums zurückzuführen ist. Eindrucksvoll ist vor allem, daß sich die Werte in den drei Solventien einer gemeinsamen Geraden fügen.

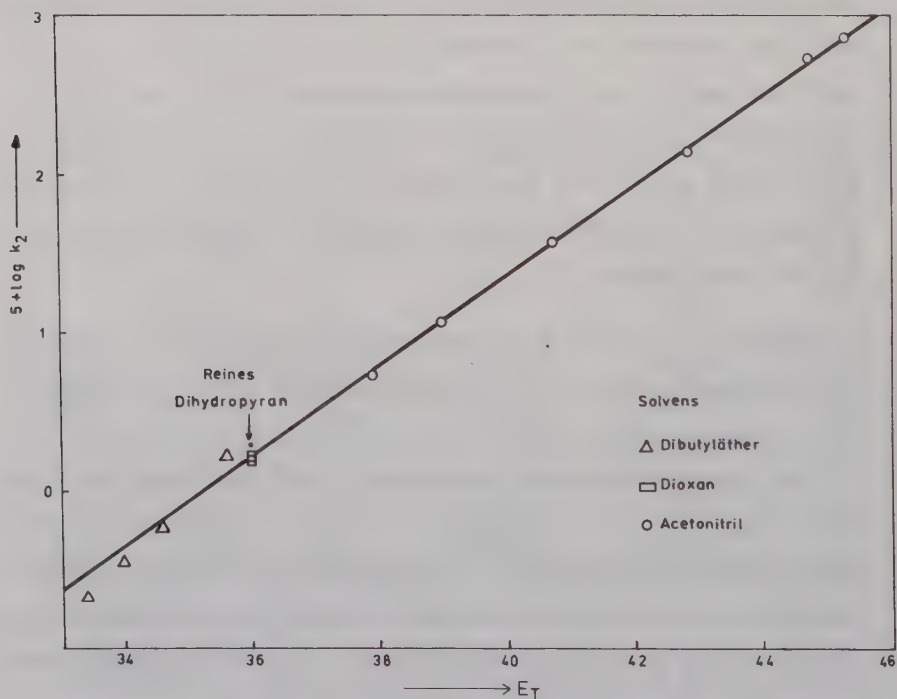


Abb. 17. Korrelation von $\log k_2$ mit dem Solvensparameter E_T

Selbst $\log k_2$ in reinem Dihydropyran - die Gesetze der idealen Lösung gelten hier zweifellos nicht mehr - weicht nur unbedeutend ab. Im Fehlen einer Abweichung von der Linearität sehen wir den Beweis, daß sich die EDA-Komplexbildung mit dem eingangs geschilderten Kriterium kinetisch nicht erfassen läßt und werden in der Ansicht bestärkt, daß auch die von ANDREWS und KEEFER gefundenen Geschwindigkeitsphänomene auf Polaritätsänderungen beruhen.

Dies bedeutet nicht, daß Diels-Alder-Reaktionen und 2+2-Cycloadditionen nicht über EDA-Komplexe ablaufen. Kürzlich berichteten KISELEV und MILLER¹⁰⁷ über eine kinetische Messung des Systems 9,10-Dimethylantracen und Tetracyanäthylen mit einer Stopped-flow-Technik. Aus einer negativen Aktivierungsenergie wurde auf den EDA-Komplex als echte Zwischenstufe geschlossen.

J. 2+2-Cycloadditionen vom Standpunkt der Orbitalsymmetrie

Alle chemischen Reaktionen unterliegen der Orbitalsymmetrie, doch wird dieses fundamentale Prinzip nur dort beobachtbar, wo es den sterischen Ablauf steuert, also bei elektrocyclischen Reaktionen, konzertierten Cycloadditionen und sigmatropen Umlagerungen.

Auch bei 2+2-Cycloadditionen, die diradikalisch oder zwitterionisch ablaufen können, darf man trotz des zweistufigen Reaktionsablaufs die Orbitalkontrolle nicht vergessen. Im zweiten Teil dieses Kapitels sei der Versuch unternommen, über Symmetriebetrachtungen mit Hilfe von MO-Korrelationsdiagrammen ein generelles Konzept für zweistufige 2+2-Cycloadditionen aufzuzeigen,

mit dessen Hilfe Aussagen über die Stereochemie der Cyclobutan-Bildung und -Thermolyse sowie über die Möglichkeit zum Abfangen der Zwischenstufen gemacht werden können. Weiterhin wird das bereits erwähnte Through-Bond-Wechselwirkungskonzept von R. HOFFMANN näher erörtert.

Vorangestellt sei jedoch eine Präzisierung des Begriffs "Konzertiertheit", die notwendig wird, wenn man in der 1,4-dipolaren Zwischenstufe eine bindende Wechselwirkung zwischen den Zentren 1 und 4 annimmt.

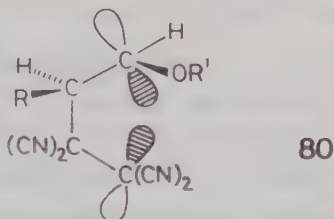
1. Konzertiertheit und 1,4-Wechselwirkung im Zwitterion

Konzertierte oder Mehrzentren-Cycloadditionen sind durch gleichzeitige Ausbildung der neuen σ -Bindungen gekennzeichnet. Gleichzeitig bedeutet nicht notwendigerweise synchron im Sinne einer prozentual gleich starken Ausbildung der beiden σ -Bindungen im Übergangszustand. Im letzteren können vielmehr die neuen Bindungen in unterschiedlichem Maß entwickelt sein, was zu Partialladungen führen kann. Unterschiedliche Bindungsstärken im Übergangszustand dürften sogar häufiger sein als der ideal synchrone Grenzfall.

Neben den geometrisch-strukturellen Aspekt tritt ein energetischer. Konzertierte Cycloadditionen verlaufen normalerweise über eingipflige Energieprofile, während nichtkonzertierte Reaktionen durch Dellen im Energieprofil gekennzeichnet sind.

Ein gauche-Tetramethylen oder -Zwitterion weist eine mehr oder weniger große 1,4-Wechselwirkung auf; meine Untersuchungen haben das für den Fall des Zwitterions bestätigt. HUISGEN, GRASHEY

und SAUER ³⁴ schrieben den bei 2+2-Cycloadditionen auftretenden Zwitterionen den Charakter des Inneren Ionenpaares zu. GOMPPER ¹² schlug vor, die 1,4-Beziehung als Wechselwirkung vom Charge-Transfer-Typ zu betrachten und stützt sich dabei auf die gelbe bis rote Färbung der bei tiefer Temperatur erhaltenen 1,4-Dipole.



Die 1,4-Bindung kann wohl kaum als rein ionisch angesehen werden; sie dürfte einen kovalenten Anteil besitzen. Man würde sich damit für das Gesamtgeschehen der konzertierten, aber nicht synchronen Cycloaddition nähern. Da der aus TCNE und Enoläthern gebildete 1,4-Dipol aber in einer echten Delle im Energieprofil liegt und sich gleiches für das Tetramethylen-Biradikal aus thermochemischen Berechnungen von BENSON ²⁸ und neuen quantenchemischen Rechnungen von SEGAL ²⁹ ergibt, begegnet man hier einem Dilemma. Würde das Zwitterion in einem elektronischem Zustand entstehen, der in der Phasenbeziehung von leerem und doppelt besetzten Orbital der Formel 80 entspricht, dann hätten wir in der Tat eine Zwischenstufe, in der eine Bindung voll, die zweite partiell ausgebildet ist. Man müßte die Entstehung der starken und der schwachen Bindung als konzertiert betrachten. Eine konzertierte Cycloaddition würde also eine Delle im Energieprofil enthalten; die Abfangversuche lassen keinen Zweifel am echten Zwischenstufen-Charakter des Zwitterions.

Auf der B rgerstock-Konferenz 1971 hat man sich um eine klarere Definition des Begriffs "konzertiert" bemüht, die hier wiedergegeben sei ¹⁰⁸. Dem energetischen Aspekt wurde die Priorität über den geometrisch-strukturellen zuerkannt.

1. "Concerted" should be applied to the relation of specifically defined elementary changes of state or structure, for example, breaking of a bond, rotation about a bond, emission of a photon, or transfer of an electron.
2. Two or more such specific changes are non-concerted if it can be shown by any means that an intermediate of finite life-time is involved in which at least one, but not all, of the changes in question have taken place.
3. Presumptive evidence for the concertedness of different structural changes within a given reaction can be derived by conventional mechanistic criteria, such as stereospecificity, kinetic form, substituent and isotope effects etc.
4. As soon as an intermediate has been unequivocally established, one is dealing with two reactions. The formation of the intermediate and its subsequent transformation may now be considered further in terms of the above definitions 1, 2 and 3.

Bei der näheren Betrachtung der zwitterionischen Zwischenstufe 80 kommen Zweifel auf, ob 80 unmittelbar in einem elektronischen Zustand, der zum Ringschluß geeignet ist, aus den Reaktanten zu entstehen vermag. Wenn die konzertierte thermische 2+2-Cycloaddition orbitalsymmetrie-verboten ist, wie kann dann die gleichzeitige Bildung einer starken und einer schwachen Bindung im zum

Zwitterion führenden Übergangszustand erlaubt sein? Daß mehrstufige Prozesse nicht mehr sichtbar der Orbitalkontrolle unterliegen ist vermutlich nur ein weitverbreiteter Irrtum. Weiter unten wird ausgeführt, daß auch der zweistufige Weg von den olefinischen Reaktanten zum Cyclobutan-Abkömmling einen orbitalsymmetrie-verbotenen Schritt enthalten muß.

2. Through-Bond-Wechselwirkung

Die Theorie der Through-Bond-Wechselwirkung wurde 1968 von R. HOFFMANN, IMANURA und HEHRE¹⁰⁹ auf der Grundlage von EH-Rechnungen ins Leben gerufen. Zunächst auf verschiedene Probleme

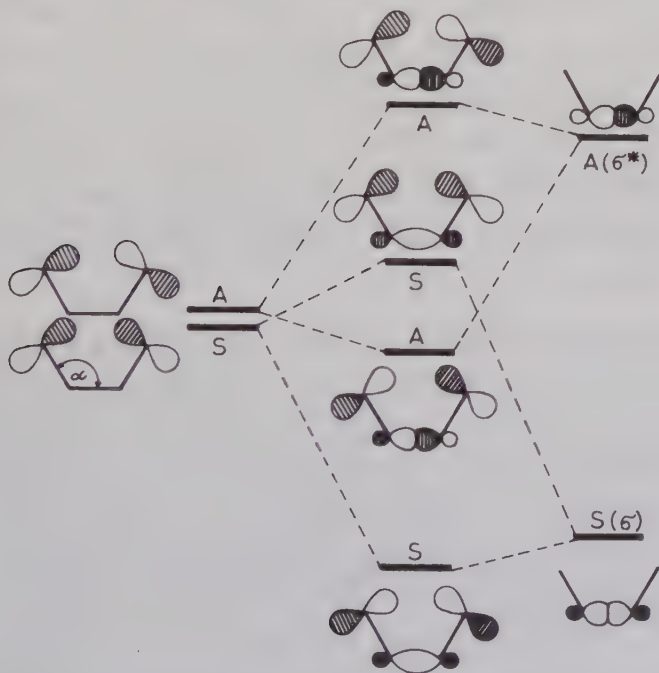


Abb. 18. Das Prinzip der Through-Bond-Wechselwirkung. Der Winkel α soll $> 115^\circ$ sein

wie isomere Diazabenzole, Bis-dehydrobenzole¹¹⁰ und die GROB-Fragmentierung¹¹¹ angewendet, wurde sie bald für das Tetramethylen-Problem herangezogen^{26,111,112} und neuerdings auch auf 1,4-Zwitterionen übertragen^{35,112}.

Die Orbitale an den Zentren 1 und 4 können bezüglich einer die 2,3-Bindung halbierenden Spiegelebene als symmetrisch und antisymmetrisch klassifiziert werden. In Abwesenheit jeglicher Wechselwirkung, weder durch Bindungen, noch durch den Raum, wären symmetrisches und antisymmetrisches Orbital entartet. Bleibt eine bindende 1,4-Wechselwirkung durch den Raum, so liegt S unter A. Eine Aufspaltung tritt jedoch auch ein, wenn man eine Wechselwirkung der Orbitale an C-1 und C-4 mit dem σ - und σ^* -Orbital der 2,3-Bindung zuläßt. Die symmetriegerechten Kombinationen führen dazu, daß A unter S liegen und somit zum HOMO werden kann. Welche Wechselwirkung dominierend ist, diejenige durch den Raum oder diejenige über die Bindungen hängt von der Geometrie der Tetramethylen-Species ab. Laut EH-Rechnung fällt bei einem Winkel $\alpha > 115^\circ$ A unter S^{26,111}.

Welche Konsequenzen ergeben sich daraus für das Tetramethylen-Biradikal? Mit der Absenkung des HOMO sollte die Through-Bond-Wechselwirkung zur Stabilisierung beitragen. Die 1,2- und 3,4-Bindung wird gestärkt, während die 2,3-Bindung eine Schwächung erfährt. Das System ist bereits prädestiniert für den Zerfall in zwei Äthylene, welcher sich nach R. HOFFMANN²⁶ ohne neue Energiebarriere vollzieht.

Aus der Abb. 18 erkennt man auch sofort, daß 1,2- und 3,4-Rotation die Through-Bond-Wechselwirkung schädigen, nicht dagegen

die 2,3-Rotation. Die EH-Rechnung ergibt 13 kcal/mol als Barriere der 1,2-Rotation des Tetramethylens ¹¹³, wenngleich der Zahlenwert mit Skepsis betrachtet werden muß. Eine hohe Konfigurationserhaltung sollte damit bei Cycloadditionen über Tetramethylen-Zwischenstufen die Regel sein. Gerade biradikalische 2+2-Cycloadditionen weisen jedoch besonders niedrige Stereoselektivität auf.

3. 2+2-Cycloaddition - konzertiert und stufenweise

Der konzertierte thermische Prozeß $\pi^2_s + \pi^2_s$ ist symmetrie-verbotten. Aus dem MO-Korrelationsdiagramm ergibt sich dies aus der Verknüpfung der beiden besetzten delokalisierten σ -Orbitale des Cyclobutans mit einem bindenden und einem antibindenden Orbital der beiden orientierten Äthyleneinheiten ²¹. Im Korrelationsdiagramm der Molekülzustände äußert sich das Symmetrieverbot als Folge der Konfigurations-Wechselwirkung in einem Energieberg zwischen den Grundzuständen (S_0) des Cyclobutans und der beiden orientierten Äthylene.

Nehmen wir nunmehr den Prozeß stufenweise vor! Das Tetramethylen mag dabei Biradikal oder Zwitterion sein. Die beiden besetzten σ -Molekülorbitale des Cyclobutans liefern zwei MOs des Tetramethylens, die ebenfalls die Symmetrierasse S bezüglich der Spiegelebene besitzen, welche orthogonal die Projektionsfläche schneidet. In gleicher Weise gehen die beiden antibindenden A-Orbitale des Cyclobutans in die antisymmetrischen MOs des Tetramethylens über. Für die Dissoziation gilt es, die beiden Elektronen vom symmetrischen HOMO des Tetramethylens in die antisymmetrische Anordnung der beiden Äthylenmoleküle einzu-

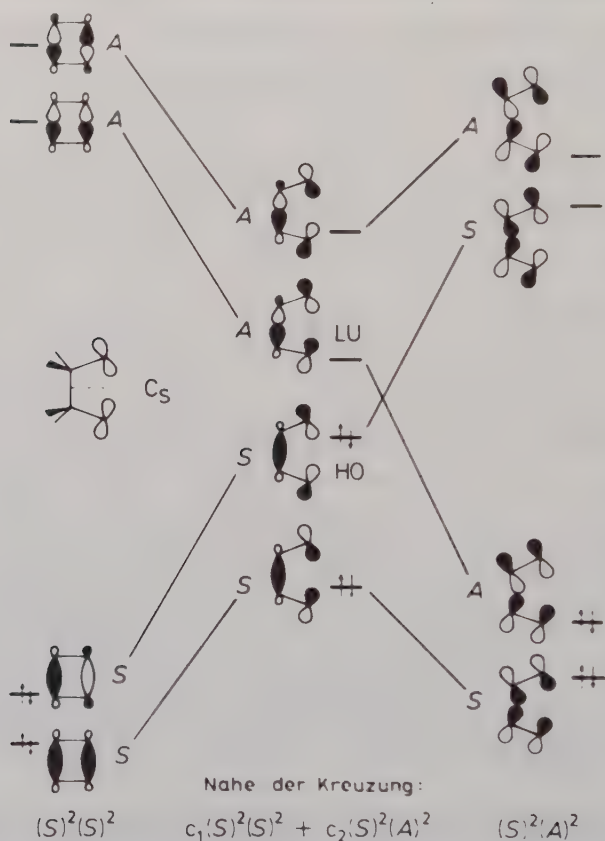


Abb. 19. MO-Korrelationsdiagramm der zweistufigen Reaktion

schleusen. Auch im MO-Korrelationsdiagramm des Zweistufenprozesses stehen wir somit vor der Energie-verschleißenden Kreuzung zweier MO-Korrelationen! Nahe dem Kreuzungspunkt wird der Molekülzustand des Tetramethylens mit einer linearen Kombination zweier Elektronenkonfigurationen beschrieben. In der einen

sind die beiden symmetrischen MOs doppelt besetzt, in der zweiten bevölkern die vier Elektronen das A- und das S-Orbital. Auch hier wird der Grundzustand des Cyclobutans, $(S)^2(S)^2$, kontinuierlich hinübergleiten in den Grundzustand $(S)^2(A)^2$ für die beiden orientierten Äthylene.

Warum ist das Nacheinander der Bindungslösung des zweistufigen Prozesses energetisch weniger schmerzlich als die konzertierte Spaltung des Cyclobutans? Schon die erste Stufe profitiert von der Lösung der Cyclobutan-Ringspannung. Daneben vermögen Substituenten in 1,4-Stellung zur Stabilisierung des Tetramethylen-Biradikals oder -Zwitterions beizutragen.

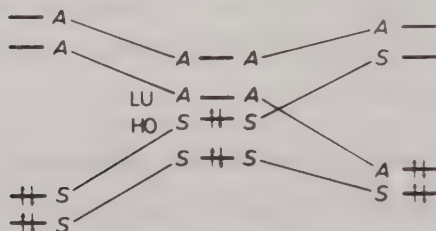
Bisher wurde angenommen, daß das symmetrische MO des Tetramethylens als HOMO auftritt. Die Through-Bond-Wechselwirkung zeigt, daß das nicht zwangsläufig der Fall sein muß. Unter bestimmten Voraussetzungen kann das antisymmetrische MO unter das symmetrische absinken und zum HOMO werden.

Für unseren zweistufigen Prozeß sind somit zwei verschiedene MO-Korrelationsdiagramme denkbar (Abb. 20). Im ersten liegt das S-Orbital energetisch unter dem A-Orbital, während im zweiten das A-Orbital tiefer liegt und als HOMO fungiert. Im zweiten Diagramm begegnen wir der Überkreuzung der Korrelationen schon auf dem Wege vom Cyclobutan zum Tetramethylen.

Ein allgemeines Konzept beginnt sich abzuzeichnen, das die Stereospezifität der Cyclobutan-Thermolyse und der 2+2-Cycloaddition mit der Stelle der Kreuzung von A- und S-Korrelation entlang der Reaktionskoordinate verbindet. Nehmen wir an, daß eine Cycloaddition über ein Tetramethylen erfolgt, dessen HOMO ent-



1. Orbital-Reihenfolge S unter A für HO des Tetramethylens



2. Orbital-Reihenfolge A unter S für HO

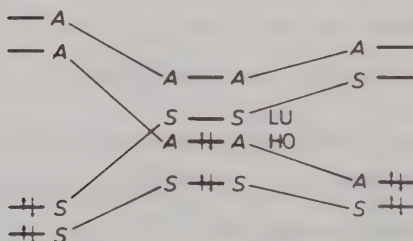


Abb. 20. MO-Korrelationsdiagramme der Zweistufen-Reaktion für S unter A und A unter S

sprechend dem ersten Schema der Abb. 20 vom S-Orbital gestellt wird. Die Überkreuzung findet schon bei der Bildung der Zwischenstufe statt. Deren elektronische Besetzung, $(s)^2(s)^2$ ermöglicht unmittelbar das Einrasten der neuen Bindung. Dies ist in der Abb. 21, die sich auf die beiden besetzten Molekülorbitale des Tetramethylens beschränkt, noch leichter zu erkennen. Der Ringschluß kann so rasch erfolgen, daß Rotation um die 1,2- und 3,4-Bindung ebensowenig zum Zug kommen, wie eine chemische Abfangreaktion. Eine hohe Stereoselektivität sollte das Resultat sein.

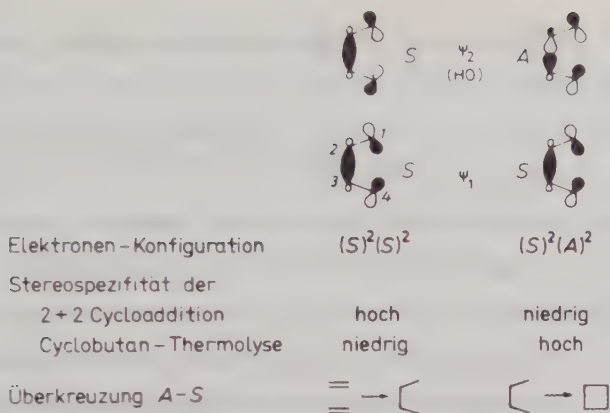


Abb. 21. Besetzte MOs des Tetramethylens und Stereoselektivität der 2+2-Cycloaddition und der Cyclobutan-Thermolyse

Führt andererseits eine 2+2-Cycloaddition zu einer Tetramethylen-Zwischenstufe der elektronischen Konfiguration $(S)^2(A)^2$, dann haben wir die Kreuzung auf dem Wege zum Cyclobutan noch vor uns. Die daraus resultierende höhere Energiebarriere des Ringschlusses erlaubt jetzt Rotation und Abfangreaktion; die Stereoselektivität sollte sinken.

Die umgekehrten Beziehungen gelten für die Cyclobutan-Thermolyse. Die $(S)^2(A)^2$ -Konfiguration des Tetramethylens ist jetzt eine Art Prädissoziations-Phase, die den glatten Übergang in zwei Moleküle Olefin über eine niedrige Aktivierungsschwelle gestattet. Es bildet ein reizvolles Problem für den Experimentator, die hier vermutete Gegenläufigkeit der Stereoselektivität von 2+2-Cycloaddition und Cyclobutan-Spaltung nachzuprüfen.

Die beiden Elektronenkonfigurationen sind nicht als Alternativen zu betrachten, sondern können durch lineare Kombination gemischt werden. Einem spezifisch substituierten Tetramethylen kann jede Mischung aus $(S)^2(A)^2$ und $(S)^2(S)^2$ auf einem kontinuierlichen Band zwischen den Extremen zukommen. Die Coulomb-Anziehung in einem Tetramethylen-Zwitterion trägt zur direkten σ -Bindung zwischen C-1 und C-4 durch den Raum bei; sie fördert den $(S)^2(S)^2$ -Charakter der Zwischenstufe und fixiert das Tetramethylen in einer cisoiden oder gauche-Konformation. Hier mag sehr wohl die Ursache für die generell höhere Stereospezifität der 2+2-Cycloadditionen über Zwitterionen liegen, verglichen mit denen über Biradikale.

Viele Cycloadditionen, die im Verdacht stehen, zwitterionische Zwischenstufen zu passieren, sind sogar völlig stereospezifisch, z.B. die des Tetramethoxyäthylens mit Malein- und Fumarsäuredinitril. Wie erwähnt, läßt sich bei der Umsetzung des Tetramethoxyäthylens mit TCNE in Alkoholen auch kein Abfangprodukt nachweisen; es entsteht ausschließlich das Cyclobutan. Dabei sollte man gerade hier ein besonders stabiles und somit langlebiges Zwitterion erwarten, da die positive Ladung ausgezeichnet stabilisiert werden kann. Vielleicht dominiert im Falle der aus Tetramethoxyäthylen und Polycyanoolefinen gebildeten Zwitterionen der $(S)^2(S)^2$ -Charakter, während die in dieser Arbeit behandelten Systeme aus TCNE und einfachen Enoläthern stärkere Anteile der $(S)^2(A)^2$ -Konfiguration aufweisen.

Quantenchemische Rechnungen, die das Mischungsverhältnis der beiden Elektronenkonfigurationen als Funktion der Substituenten im Tetramethylen darstellen, wären wünschenswert.

EXPERIMENTELLER TEIL

K. Physikalische Messungen und Methoden

Kernresonanzspektrometer A-60 und EM-360, Hersteller VARIAN;
alle τ -Werte beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen Standard. Die NMR-Spektren wurden, falls nicht anders erwähnt, nach erster Ordnung ausgewertet.

PERKIN-ELMER IR-Spektralphotometer, Modell 125;

Selbstregistrierendes UV-Spektrophotometer PRQ 20 C, Hersteller C. ZEISS.

Die kinetischen Messungen wurden mit dem lichtelektrischen Photometer ELKO II der Firma C. ZEISS sowie mit dem UV-Spektrophotometer PMQ II durchgeführt. Einige sehr schnelle Reaktionen wurden am PRQ 20 C mit automatischer Registrierung kinetisch verfolgt.

Präparativer Gaschromatograph: AFG 402 A, Hersteller HUPE und BUSCH. Dosierung und fraktioniertes Sammeln erfolgen an diesem Gerät automatisch nach vorgegebenem Programm. Als Säulenfüllung fand ausschließlich Apiezon L auf Kieselgur Verwendung; Säulenlänge 2 bis 8 m, je nach Trennproblem. Säulentemp. 10-20° unterhalb, Einspritzblock 50° C oberhalb des Sdp. des jeweiligen Enoläther-Gemisches, H₂-Druck 5 at, Kühlung der Fallen mit flüss. Stickstoff. Die Retentionszeiten hingen stark von der Fülldicke des Trägermaterials sowie dem Alter der Säule ab und sind daher kaum reproduzierbar. Stets wiesen cis-Enoläther geringere Retentionszeiten auf als die trans-Isomeren.

Für die präparative Schichtchromatographie wurde "Kieselgel PF₂₅₄"

(MERCK), Schichtdicke 0.2 cm verwendet.

Analytischer Gaschromatograph PERKIN-ELMER GC 116; Säule 3 m Apiezon auf Kieselgur, 1.5 at H_2 -Druck, Temperatureinstellung wie oben.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

L. Darstellung und Reinigung von Ausgangsmaterialien

1. Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel, die zur Umsetzung von Polycyanäthylenen, Umkristallisation der Addukte sowie zur Schichtchromatographie verwendet wurden, waren wasserfrei, ebenso die zur Abfangreaktion eingesetzten Alkohole. Die Reinigung erfolgte nach den von BUNGE¹¹⁴ zusammengestellten Verfahren.

An Benzol und Methylenchlorid, die für kinetische Messungen mit 1,1-Dicyan- und Tricyanäthylen eingesetzten Lösungsmittel, wurden besondere Reinheitsansprüche gestellt. Beide wurden durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (WOELM) vorge-reinigt; Benzol wurde anschließend über Lithiumaluminiumhydrid destilliert, Methylenchlorid wurde 18 h über Phosphorpentoxid unter Rückfluß gekocht und destilliert.

2. Enoläther

Die Handelspräparate Äthyl-vinyläther, 3,4-Dihydro-2H-pyran (FLUKA) und Anethol (SCHUCHARDT) reinigte man durch Destillation über Lithiumalanat zu gaschromatographisch reinen Produkten.

Die folgenden Enoläther synthetisierte man nach den in Kap. B skizzierten Verfahren A und B oder nach Spezialvorschriften.

1-Äthoxy-isobuten ¹¹⁵

Verfahren A: Aus 288 g (4.00 mol) Isobutyraldehyd und 593 g (4.00 mol) Orthoameisensäureäthylester erhielt man nach HAMER und RATHBONE ¹¹⁶ 525 g (2.23 mol, 56%) Isobutyraldehyd-diäthylacetal; Sdp. 134-136°C (Lit. ¹¹⁶ 61%, Sdp. 134-138°C). Das Acetal wurde mit 0.4 g Phosphorsäure und 0.4 g Pyridin versetzt und auf 140°C erhitzt. Die Spaltprodukte, Enoläther und Äthanol, destillierten in 15 h über eine 80 cm Füllkörperkolonne (Kopf-temperatur 74-82°C) in eine Vorlage, welche etwas geglühtes Kaliumcarbonat enthielt. Durch viermaliges Ausschütteln mit verd. Sodalösung wurde der Alkohol aus dem Gemisch entfernt. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat fraktionierte man den Enoläther über eine 80 cm Silbermantel-Vigreuxkolonne; Sdp. 91-92°C (Lit. ¹¹⁶ 91-92°C), Ausb. 202 g (2.02 mol, 91%; Lit. 84%).

1-Methoxy-isobuten

Verfahren B: Analog zu BÖHME und BENTLER ¹¹⁷ gewann man aus 288 g (4.00 mol) Isobutyraldehyd und 128 g (4.00 mol) Methanol durch 8-stdg. Einleiten von Chlorwasserstoff bei 5°C den α -Chloräther, welcher mit 604 g (5.00 mol) N,N-Dimethylanilin umgesetzt wurde und 120 g (1.39 mol, 35%) Enoläther lieferte. Das über Kaliumcarbonat vorgetrocknete Rohprodukt wurde über Lithiumalanat destilliert und anschließend über eine 30 cm Füllkörperkolonne (Braunschweiger Wendeln) fraktioniert; Sdp. 71°C; Reinheit gaschromatographisch 99.8%.

cis- und trans-1-Methoxy-1-propen (Methyl-propenyläther)

gewann man nach Verfahren B ¹¹⁷ in 25-proz. Ausbeute; cis/trans-Verhältnis 66 : 34. Trennung: APG, Säule 4 m Apiezon L, Säulentemperatur 25°C, Strömung 100 ml/min, Retentionszeiten 40-50 min. Das cis-Isomere fällt nach einem Durchgang mit einer Reinheit von 99.8% an, für das trans-Isomere (Reinheit 98-99% nach einem Durchgang) ist ein zweiter Durchgang erforderlich.

cis- und trans-1-Äthoxy-1-propen (Äthyl-propenyläther) ^{23,118}

wurde nach Verfahren A dargestellt. Ausb. Propionaldehyd-di-äthylacetal 76%; Enoläther 76%. Gaschromatographische Trennung: APG, Säule 4 m Apiezon L, Säulentemp. 45°C, Einlaß 100°C, Strömung 100 ml/min, Retentionszeiten 60-80 min. Beide Isomeren wurden nach einem Durchgang mit einer Reinheit von > 99.7% erhalten.

Keten-diäthylacetal ⁵⁴

wurde nach McELVAIN und KUNDINGER in 47-proz. Ausb. erhalten; das zur Polymerisation neigende Olefin wurde bei -35°C aufbewahrt.

Tetramethoxyäthylen ⁵⁵

Das Olefin ist in einer vierstufigen Synthese zugänglich.

a. 1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxy-cyclopentadien ¹¹⁹; Ausb. 60%, Sdp. 114-116°C/12 Torr (Lit. ¹¹⁹ 68%, 108-110°C/11 Torr).

b. 6-Brom-1,2,3,4-tetrachlor-7,7-dimethoxy-5-phenyl-2-norbornen; Ausb. 30%, Schmp. 121°C (Lit. ⁵⁵ 60%, 122°C).

c. 1,2,3,3-Tetrachlor-7,7-dimethoxy-5-phenyl-norbornadien;

Ausb. 89%, Schmp. 78°C (Lit. ⁵⁵ 82%, allotrope Formen mit Schmp. 72°C, 79-80.5°C, 93-94°C).

d. Tetramethoxyäthylen; jeweils 15.0 bis 25.0 g (41.0-68.3 mmol) des Norbornadien-Derivats unterwarf man bei 130°C im Vakuum (1 Torr) in 30 bis 50 ml getrocknetem und im Vak. entgasten Paraffinöl der Thermolyse. Tetramethoxyäthylen wurde in eine mit flüss. Stickstoff gekühlte Vorlage einkondensiert und anschließend im Vak. destilliert. Ausb. 60-70% (Lit. ⁵⁵ 59-74%). Über 25 g Norbornadien hinausgehende Ansätze oder trockenes Erhitzen empfehlen sich wegen des stark exothermen Charakters der Reaktion nicht (Explosionsgefahr).

cis- und trans-1,2-Diäthoxyäthylen

Synthese nach BAGANZ, PRAEFCKE und ROST ¹²⁰ über 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxy-äthan; Ausb. an 1,2-Dichlor-1,2-diäthoxy-äthan 65% und an 1,2-Diäthoxyäthylen 70%. Trennung durch präparative Gaschromatographie.

1-Äthoxy-cyclohexen ³²

Darst. nach Verfahren A; Ausb. Acetal 58%; Enoläther 62%.

3. 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen ^{121,122}

Zu einer Lösung von 77.5 mmol n-Butyllithium (36.9 ml einer 2.1 M Lösung in Pentan) in 190 ml trockenem Äther fügte man portionsweise 28.8 g (77.5 mmol) Äthyl-triphenylphosphoniumbromid ¹²³ und rührte anschließend 4 h bei Raumtemp. (unter N₂). Nach Abkühlung auf 0°C setzte man in 1 min 9.82 g (89.2 mmol) 1-Methyl-

cyclohexen-3-on (ALDRICH) in 70 ml Äther zu. Die rote Ylidfarbe verschwand augenblicklich, die Lösung erwärmte sich und ein dicker farbloser Niederschlag fiel aus. Nach 4 min goß man auf 200 ml Wasser, trennte die org. Phase ab und wusch diese 4 mal mit Wasser. Gelöstes Phosphinoxid schied sich nach Einengen der Ätherlösung ab und wurde abfiltriert. Nach Trocknen (CaCl_2) entfernte man den Äther und destillierte; Sdp. $98-99^\circ\text{C}/85$ Torr. Das erhaltene Präparat enthielt laut Gaschromatogramm 10% Ausgangsprodukt, das durch präparative Gaschromatographie abgetrennt wurde (APG, Säule 2m Apiezon L, Säulentemp. 140°C). Ausb. 4.07 g (53.4 mmol, 43%; Lit ¹²² 45%).

4. Polycyanäthylene

Tetracyanäthylen

Das käufliche Rohpräparat (ROTH) wurde zur Reinigung 2 mal im Ölpumpenvak. bei 100°C Badtemp. sublimiert. Auch Lösen in reinem Äthanol bei Raumtemp. und Tieftemperatur-Kristallisation ist als Reinigungsoperation geeignet.

Tricyanäthylen

wurde dargestellt nach dem in Kap. B skizzierten sechsstufigen Verfahren von DICKINSON, WILEY und McKUSICK ¹⁷.

a. Glykolsäurenitril (Formaldehyd-cyanhydrin) ^{124,125};
Ausb. 43% (Lit ¹²⁴ 76-80%); Sdp. $88-90^\circ\text{C}/12$ Torr. Vor der Destillation ist unbedingt eine Spur Äthanol zuzusetzen, andernfalls polymerisiert das Cyanhydrin stark exotherm unter Freisetzung von Blausäure! Lit. ¹²⁵ versäumt diesen Hinweis.

b. 2,3-Dicyan-propionsäureäthylester^{17,126}; abweichend von Lit.¹⁷ wurde bei der Aufarbeitung das auf Salzsäure und Eis gegossene Rohprodukt wegen der starken Blausäureentwicklung nicht ausgeschüttelt, sondern unter dem Abzug im Perforator mit Äther extrahiert (24 h). Nach Abdestillation von Äther und Äthanol im Vak. resultierte ein dunkelrotes Öl, das mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen wurde. Man erhielt 62% 2,3-Dicyan-propionsäureäthylester vom Sdp. 123°C/0.5 Torr als trübe, viskose Flüssigkeit (Lit.¹⁷ 55%, 120-135°C/1 Torr). Die in Lit.¹⁷ vorgeschriebene Flash-Destillation ist nach sorgfältigem Entsäuern nicht notwendig.

c. 2,3-Dicyan-propionsäureamid¹⁷; Ausb. 73% (Lit.¹⁷ 74%) Schmp. 129-130°C.

d. 1,1,2-Tricyanäthan¹⁷; Ausb. 49%, rotstichig graue Nadelchen vom Schmp. 110-111°C (Lit.¹⁷ 80%, 112-113.5°C).

e. 1-Brom-1,1,2-tricyanäthan¹⁷; Ausb. 74%, Schmp. 62.5-64°C (Lit.¹⁷ 91%, 65-67°C).

f. Tricyanäthylen¹⁷; das rötliche Rohprodukt reinigte ich durch mehrfache Sublimation im Ölpumpenvak. (Bad 60°C). Die empfohlene¹⁷ Chromatographie an Aluminiumoxid (WOELM sauer, Aktivität I) führte nach meinen Erfahrungen zu beträchtlichen Ausbeuteverlusten. Ausb. 89%, Schmp. 37.5-39°C (Lit.¹⁷ 91%, 35-38°C). Tricyanäthylen ist in hochreinem Zustand farblos, färbt sich jedoch selbst bei -78°C in einigen Tagen blaß-gelb, was jedoch die Reinheit nicht beeinträchtigt. Bei -78°C ist das Olefin monatelang haltbar, bei Raumtemperatur zersetzt es sich in wenigen Tagen. Das wasserempfindliche und hygroskopische Prä-

parat muß unter Stickstoff und in absoluten Lösungsmitteln gehandhabt werden.

1,1-Dicyanäthylen ⁶¹

a. 1,1,3,3-Tetracyanpropan; die cursorische Literaturvorschrift ¹²⁷ sei spezifiziert: Eine auf 0°C gekühlte Lösung von 80.0 g (1.21 mol) Malodinitril in 1 l Äthanol wurde mit 50 g 30-proz. Formalin-Lösung und mit 2 ml Piperidin versetzt und bei 0°C aufbewahrt. Nach 3 h saugte man die abgeschiedenen großen Kristalle ab (17.4 g), nach weiteren 8 h gewann man noch 31.0 g. Beide Fraktionen, mit 0.4 N H₂SO₄ und Wasser gewaschen, erwiesen sich mit einem Schmp. von 133-136°C als relativ reines 1,1,3,3-Tetracyan-propan, während eine nach 30 h abgesaugte Charge ein höheres Kondensationsprodukt enthielt (Schmp. > 185°C). Zur Reinigung löste man in 100 ml Acetonitril, filtrierte heiß und fügte 200 ml warmen Benzols zu. Rohausb. 48.4 g (0.336 mol, 67%), Reinausb. 34.2 g (0.225 mol, 45%), Schmp. 135-137°C (Lit. ¹²⁷ 31%, 136-137°C). 1,1,3,3-Tetracyan-propan muß für die nachfolgende Pyrolyse hochrein, vor allem frei von Piperidin und Feuchtigkeit sein.

b. Thermolyse; die Lit.-Vorschrift ⁶¹ wurde durch Verwendung von Schwefeldioxid als Schutzgas und Erhöhung der Thermolyse-temp. abgeändert. 5.01 g (34.7 mmol) 1,1,3,3-Tetracyan-propan wurden in einem 50 ml Zweihalskolben, der über ein kurzes, zweifach gebogenes Verbindungsrohr mit einer gekühlten (-78°C) Vorlage verbunden war, unter 2-10 Torr der Thermolyse (Bad 220°C) unterworfen. Zur Vereinigung der basenkatalysierten Wiedervereinigung (evtl. an der Glasoberfläche) der Thermolyseprodukte

1,1-Dicyanäthylen und Malodinitril wurde in das Thermolyse-System durch eine Kapillare getrocknetes Schwefeldioxid eingeleitet. Phosphorpentoxid, auf Glaswolle ins Thermolysegefäß gebracht ⁶¹, war nicht ausreichend wirksam. Der Druck, der sich während der Thermolyse bei Benutzung einer Ölpumpe meist von selbst im Bereich zwischen 2 und 10 Torr hielt, konnte durch Zumischen von Stickstoff über ein Reduzierventil oder durch Drosselung des Schwefeldioxid-Stroms reguliert werden. Das Überleitrohr wurde durch eine Fächelflamme geheizt, um das Kondensieren von Produkten zu verhindern. Nach 15 min war die Pyrolyse beendet. Das in der Vorlage gesammelte Thermolyseprodukt wurde sorgfältig unter N₂ destilliert, wobei das 1,1-Dicyanäthylen bei 50°C/10 Torr überging und das Malodinitril im Rückstand verblieb. Ausb. 2.20 g (28.2 mmol, 81%), Lit. ⁶¹ 37%.

Die Ausbeute ist größeren Schwankungen unterworfen. Größte Sorgfalt beim Ausschluß von Feuchtigkeits- und Basenspuren ist vonnöten. 1,1-Dicyanäthylen, eine farblose Flüssigkeit (Schmp. 10°C), ist äußerst polymerisationsfreudig; neben Wasser und Basen bewirken auch Alkohole, Ketone und Aldehyde sofortige Polymerisation. Bei -78°C ist das Cyanoolefin längere Zeit haltbar; die Lösung in reinem Benzol ist bei Raumtemp. einige Wochen lagerstabil.

Maleinsäuredinitril

wurde durch Dehydratisierung des Maleinsäurediamids dargestellt ¹²⁸;
Ausb. 23%

5. Tetracyanocyclobutan-Derivate

Einige der von STEINER ³² beschriebenen Addukte, für weitere Untersuchungen benötigt, stellte man durch Umsetzung von TCNE mit überschüssigem Enoläther dar. Die Rohausbeuten waren praktisch quantitativ. Als Solventien fanden Methylenchlorid zur Darstellung von 1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan und 1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-2,2-dimethyl-cyclobutan, Äther zur Gewinnung reiner Isomere aus der Umsetzung von TCNE mit cis- und trans-Äthyl- und Methyl-propenyläther, Verwendung. Zur Reinigung nahm man die Rohprodukte in Methylenchlorid auf und kristallisierte durch vorsichtigen Zusatz von Cyclohexan. Als Reinheitskriterien dienten Schmelzpunkte, bei den cis- und trans-Isomeren auch NMR-Spektren (Nachweisgrenze für "falsche" Isomere $\leq 1\%$).

M. Neue Additionen von Polycyanäthylenen

1. Tetracyanäthylen

3,3,4,4-Tetracyan-1-methoxy-1-methyl-cyclobutan (1)

Der orangefarbene EDA-Komplex, der aus 560 mg (7.78 mmol) 2-Methoxypropen und 302 mg (2.36 mmol) TCNE in 10 ml Methylenchlorid entstand, entfärbte sich in wenigen Sekunden. Lösungsmittel und überschüss. Enoläther wurden im Wasserstrahlvak. abdestilliert, Ausb. 468 mg (2.34 mmol, 99%). Nach Umlösen aus Methylenchlorid/Cyclohexan zeigten die farblosen Nadeln einen Schmp. von 83.5-86.5°C.

$^1\text{H-NMR}$ (Benzonitril): $\tau = 8.13$ (s, 1-CH_3), 6.67 (s, $A_2\text{-System}$, 2-H_2), 6.58 (s, OCH_3).

(2) 4.724 mg Subst., 10.381 mg CO_2 , 1.720 mg H_2O ;
2.320 mg Subst., 0.596 ccm N_2 bei 24°C und 714 Torr
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ (200.2) Ber. C 59.99 H 4.03 N 27.99
Gef. C 59.97 H 4.07 N 27.74

3,3,4,4-Tetracyan-1-methoxy-2,2-dimethyl-cyclobutan (2)

408 mg (3.19 mmol) TCNE wurden in 20 ml Methylenchlorid mit 540 mg (6.28 mmol) 1-Methoxy isobuten versetzt. Der dunkelrote EDA-Komplex entfärbte sich in 15 h. Nach der Entfernung von Lösungsmittel und Enoläther-Überschuß im Wasserstrahlvak. erhielt man 680 mg (3.17 mmol, 99%) kristallinen Rohprodukts. Umlösen aus Methylenchlorid/Cyclohexan führte zu farblosen Nadeln vom Schmp. $114\text{--}116^\circ\text{C}$. Reinausb. 530 mg (2.48 mmol, 78%).

IR (KBr): 2243 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1076 , 1110 und 1140 cm^{-1} (C-O).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.43$ (s, 2-CH_3), 6.39 (s, OCH_3), 5.69 (s, 1-H).

(11) 5.222 mg Subst., 11.785 mg CO_2 , 2.180 mg H_2O ;
2.477 mg Subst., 0.571 ccm N_2 bei 24°C und 715 Torr.
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (214.2) Ber. C 61.57 H 4.71 N 26.16
Gef. C 61.59 H 4.67 N 25.97

2. 1,1-Dicyanäthylen

4,4-Dicyan-1,1,2,2-tetramethoxy-cyclobutan (3)

100 mg (1.28 mmol) 1,1-Dicyanäthylen wurden unter Stickstoff in 20 ml absol. Methylenchlorid mit 380 mg (2.56 mmol) Tetramethoxy-äthylen umgesetzt. Nach der Entfernung von Lösungsmittel und

Tetramethoxyäthylen resultierten 280 mg (1.24 mmol, 97%) des farblosen, kristallinen Rohaddukts. Aus Methylenchlorid/Cyclohexan farblose Prismen vom Schmp. 96-97°C.

IR (KBr): 2252 (C≡N), 1095 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.39 (s, 3-H), 6.66 (s, 2-(OCH₃)₂), 6.44 (s, 1-(OCH₃)₂).

(RS 222) 4.351 mg Subst., 8.486 mg CO₂, 2.460 mg H₂O;
2.702 mg Subst., 0.300 ccm N₂ bei 21°C und 719 Torr.

C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₄ (226.2)	Ber.	C 53.09	H 6.24	N 12.38
	Gef.	C 53.23	H 6.33	N 12.19

1-Äthoxy-4,4-dicyan-2,2-dimethyl-cyclobutan (4)

300 mg (3.85 mmol) 1,1-Dicyanäthylen wurden in 50 ml absol. Methylenchlorid gelöst und mit 760 mg (7.60 mmol) 1-Äthoxyisobuten versetzt. Nach 15 h bei Raumtemp. filtrierte man einige farblose Flocken (polymeres 1,1-Dicyanäthylen) ab, entfernte Lösungsmittel und Enoläther und trocknete das erhaltene Öl im Hochvak; Ausb. 640 mg (3.59 mmol, 93%). Reinigung durch mehrfache Hochvakuumdestillation aus dem 50°C-Bad. Farbloses, leichtbewegliches Öl.

IR (Film): 2247 (C≡N), 1151 und 1112 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.76 (s, 2-CH₃), 8.67 (s, 2-CH₃), 8.67 (t, J = 7.0 Hz, Äthyl-CH₃), 7.81 und 7.61 (AB-System, J_{3,3} = 12.9 Hz, J_{1,3} = 0.6 Hz, 3-H₂), 6.29 (mc, OCH₂), 5.90 (d, J_{1,3} = 0.6 Hz, 1-H).

(Se 35) 2.962 mg Subst., 7.317 mg CO₂, 2.130 mg H₂O;
3.272 mg Subst., 0.470 ccm N₂ bei 25°C und 714 Torr.
C₁₀H₁₄N₂O (178.2) Ber. C 67.38 H 7.92 N 15.72
Gef. C 67.42 H 8.05 N 15.46

4,4-Dicyan-1-methoxy-2,2-dimethyl-cyclobutan (5)

Aus 194 mg (2.48 mmol) 1,1-Dicyanäthylen in 10 ml Benzol erhielt man mit 390 mg (4.53 mmol) 1-Methoxy-isobuten nach 18 h bei Raumtemp. 403 mg (2.45 mmol, 99%) des farblosen flüssigen Cycloaddukts, das durch Hochvak.-Destillation (Bad 50°C) gereinigt wurde. Farbloses, leichtbewegliches Öl.

IR (Film): 2242 (C≡N), 1150 und 1038 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): s. Abb. 2.

(RS 239) 4.114 mg Subst., 9.970 mg CO₂, 2.830 mg H₂O;
1.796 mg Subst., 0.282 ccm N₂ bei 25°C und 723 Torr.
C₉H₁₂N₂O (164.2) Ber. C 65.83 H 7.37 N 17.06
Gef. C 66.14 H 7.70 N 17.11

r-1-Äthoxy-4,4-dicyan-t-2-methyl-cyclobutan (6)

190 mg (2.44 mmol) 1,1-Dicyanäthylen reagierten in 20 ml Benzol mit 413 mg (4.80 mmol) Äthyl-trans-propenyläther 24 h bei Raumtemperatur. Nach Filtration, Entfernung von Lösungsmittel und Enoläther und Trocknung im Hochvak. erhielt man 350 mg (2.13 mmol, 87%) farbloses Öl. Destillation bei 50°C im Hochvak. führte auch hier zur analysenreinen Verbindung.

IR (Film): 2247 (C≡N), 1150 und 1038 cm⁻¹ (C-O).

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\tau = 9.31$ (d, $J = 7.0$ Hz, 2-CH_3), 8.97 (t, $J = 7.0$ Hz, Äthoxy- CH_3), $7.4\text{--}8.7$ (m, 2-H , 3-H_2), 6.6 (mc, OCH_2), $6.3\text{--}7.0$ (verdeckt, 1-H).

(B 12) 4.608 mg Subst., 11.147 mg CO_2 , 3.070 mg H_2O ;
2.070 mg Subst., 0.322 ccm N_2 bei 21°C und 719 Torr.
 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (164.2) Ber. C 65.83 H 7.37 N 17.06
Gef. C 66.02 H 7.46 N 17.09

r-1-Äthoxy-4,4-dicyan-c-2-methyl-cyclobutan (7)

200 mg (2.56 mmol) 1,1-Dicyanäthylen ergaben mit 439 mg (5.10 mmol) Äthyl-cis-propenyläther nach 24 h in 20 ml Benzol 220 mg (1.34 mmol, 52%) des farblosen, flüssigen Cycloaddukts, das wie üblich durch Hochvak.-Destillation (Bad $60\text{--}70^\circ\text{C}$) gereinigt wurde.

IR (Film): 2247 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1149, 1113 und 1065 cm^{-1} (C-O).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.80$ (d, $J = 6.0$ Hz, 2-CH_3), 8.70 (t, $J = 7.0$ Hz, Äthoxy- CH_3), $7.0\text{--}7.8$ (m, 2-H , 3-H_2), 6.3 (mc, OCH_2), 6.08 (d, $J_{1,2} = 7.6$ Hz, 1-H).

(B 13) 4.848 mg Subst., 11.732 mg CO_2 , 3.260 mg H_2O ;
2.907 mg Subst., 0.451 ccm N_2 bei 23°C und 719 Torr.
 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (164.2) Ber. C 65.83 H 7.37 N 17.06
Gef. C 66.04 H 7.52 N 16.93

4,4-Dicyan-r-1-methoxy-c-2-methyl-cyclobutan (8)

Starke Polymerisation des Polycyanäthylens reduzierte bei der Umsetzung von 190 mg (2.44 mmol) 1,1-Dicyanäthylen mit 361 mg (5.01 mmol) Methyl-cis-propenyläther in 20 ml Benzol (24 h bei

Raumtemp.) die Ausb. auf 135 mg (0.90 mmol, 37%). Reinigung durch Hochvak.-Destillation (Bad 50°C), farbloses, leichtbewegliches Öl.

IR (Film): 2241 (C≡N), 1125 und 1066 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.72 (d, J = 7.4 Hz, 2-CH₃), 6.8-8.0 (m, 2-H, 3-H₂), 6.48 (s, OCH₃), 5.65 (d, J_{1,2} = 7.8 Hz, 1-H).

(B 14) 5.113 mg Subst., 11.971 mg CO₂, 3.100 mg H₂O;
1.676 mg Subst., 0.284 ccm N₂ bei 21°C und 719 Torr.

C ₈ H ₁₀ N ₂ O (150.2)	Ber.	C 63.98	H 6.71	N 18.65
	Gef.	C 63.90	H 6.78	N 18.61

4,4-Dicyan-r-1-methoxy-t-2-methyl-cyclobutan (9)

140 mg (1.79 mmol) 1,1-Dicyanäthylen setzte man in 20 ml Benzol mit 252 mg (3.50 mmol) Methyl-trans-propenyläther um (24 h, Raumtemp.). Nach der üblichen Aufarbeitung resultierten 140 mg (0.93 mmol, 52%) an farblosen, flüssigen Cycloaddukt, das durch Destillation im Hochvak. gereinigt wurde (Bad 50-60°C).

IR (Film): 2242 (C≡N), 1128 und 1067 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.81 (d, J = 6.3 Hz, 2-CH₃), 7.1-8.4 (m, 2-H, 3-H₂), 6.50 (s, OCH₃), 6.14 (d, J_{1,2} = 7.2 Hz, 1-H).

(B 21) 4.525 mg Subst., 10.615 mg CO₂, 2.750 mg H₂O;
2.990 mg Subst., 0.510 ccm N₂ bei 27°C und 722 Torr.

C ₈ H ₁₀ N ₂ O (150.2)	Ber.	C 63.98	H 6.71	N 18.65
	Gef.	C 64.02	H 6.80	N 18.44

1-Äthoxy-3,3-dicyan-cyclobutan (10)

134 mg (1.72 mmol) 1,1-Dicyanäthylen ließ man in 20 ml Benzol mit 780 mg (10.8 mmol) Äthyl-vinyläther 20 h bei Raumtemp. reagieren. Die Lösung färbte sich dunkel, vermutlich eine Folge der Polymerisation des Enoläthers. Nach der Entfernung von Lösungsmittel und Enoläther im Wasserstrahlvak., destillierte man im Hochvak. (Bad 70°C) 106 mg (0.71 mmol, 41%) des farblosen flüssigen Cycloaddukts ab, das nach einer weiteren Destillation analysenrein war.

IR (Film): 2242 (C≡N), 1136 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.69 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 7.2-7.9 (m, 2-H₂, 3-H₂), 6.3 (mc, OCH₂), 5.4-5.9 (m, 1-H).

(B 33) 4.514 mg Subst., 10.590 mg CO₂, 2.720 mg H₂O;
2.436 mg Subst., 0.420 ccm N₂ bei 24°C und 710 Torr.

C ₈ H ₁₀ N ₂ O (150.2)	Ber.	C 63.98	H 6.71	N 18.65
	Gef.	C 64.03	H 6.74	N 18.51

3. Tricyanäthylen

Versuch mit Äthylvinyläther

211 mg (2.05 mmol) Tricyanäthylen wurden unter Stickstoff in 2 ml Essigester mit 304 mg (4.22 mmol) Äthyl-vinyläther versetzt. Der blaßgelbe EDA-Komplex hellte sich zwar in wenigen Minuten auf; ein leichter Gelbton war jedoch selbst nach 8 h noch vorhanden. Man destillierte Lösungsmittel und Enoläther-Überschuß im Vak. ab und erhielt nach Trocknung im Hochvak. 309 mg (1.77 mmol, 86%) an Isomerengemisch in Form eines gelben

Öls. Das NMR-Spektrum war schwer entwirrbar. Versuche zur Trennung der Isomeren durch präparative Dickschichtchromatographie (Kieselgel) schlugen fehl; das Addukt zersetzte sich.

1-Äthoxy-3,4,4-tricyan-2,2-dimethyl-cyclobutan (16 und 17)

581 mg Tricyanäthylen (5.64 mmol) reagierten in 6 ml Acetonitril mit 780 mg (7.80 mmol) 1-Äthoxy-isobuten in 2 min über einen orangefarbenen CT-Komplex zu 1.11 g (5.46 mmol, 97%) öligem Isomerengemisch. Durch Dickschichtchromatographie (Kieselgel, Laufmittel Benzol/Äther 94:6) gewann man 550 mg (2.71 mmol, 48%) des kristallinen 16 sowie 330 mg (1.63 mmol, 29%) des kristallinen 17. Beide wurden durch Umlösen aus Methylenchlorid/Cyclohexan gereinigt.

16: Farblose Prismen mit Schmp. 64-66°C.

IR (KBr): 2245 (C≡N), 1128 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.68 (t, J = 6.5 Hz, Äthoxy-CH₃), 8.62 (s, 2-CH₃), 8.55 (s, 2-CH₃), 6.54 (d, J_{1,3} = 1.1 Hz, 3-H), 6.3 (mc, OCH₂), 5.75 (d, 1-H).

(RS 12 a2) 4.367 mg Subst., 10.420 mg CO₂, 2.460 mg H₂O;

1.891 mg Subst., 0.358 mg N₂ bei 28°C u. 722 Torr.

C₁₁H₁₃N₃O (203.2) Ber. C 65.00 H 6.45 N 20.68

Gef. C 65.12 H 6.30 N 20.39

17: Farblose Prismen mit Schmp. 66-67°C.

IR (KBr): 2245 (C≡N), 1133 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.70 (t, J = 7.0 Hz, Äthoxy-CH₃), 8.68 (s, 2-CH₃), 8.57 (s, 2-CH₃), 6.70 (s, 3-H), 6.28 (q, OCH₂), 5.79 (s, 1-H).

(RS 12 b2) 4.349 mg Subst., 10.332 mg CO₂, 2.490 mg H₂O;
2.255 mg Subst., 0.431 ccm N₂ bei 28°C und 722 Torr.
C₁₁H₁₃N₃O (203.2) Ber. C 65.00 H 6.45 N 20.68
Gef. C 64.84 H 6.41 N 20.59

r-1,t-2-Diäthoxy-t-3,4,4-tricyan-cyclobutan (18) und
r-1,t-2-Diäthoxy-c-3,4,4-tricyan-cyclobutan (19)

Der rote EDA-Komplex, entstanden bei der Zugabe von 500 mg (4.31 mmol) trans-Diäthoxyäthylen zur Lösung von 422 mg (4.10 mmol) Tricyanäthylen in 6 ml Acetonitril, verblaßte in 1 min. Nach der Aufarbeitung erhielt man 820 mg (3.74 mmol, 91%) gelbes Öl. Diese wurde auf 8 Dickschichtplatten (Kieselgel) aufgetragen und dreimal entwickelt (Benzol/Äther 95:5). Aus der oberen Zone erhielt man 330 mg (1.51 mmol, 36%) 18; aus der zweiten Zone eluierte man 220 mg (1.00 mmol, 25%) 19. Beide Addukte fielen als gelbe Öle an und wurden durch dreimalige Destillation im Hochvak. (Bad 115°C) gereinigt. Das NMR-Spektrum zeigte, daß bei dieser Temperatur noch keine Isomerisierung stattfand.

18: ¹H-NMR s. Abb. 3 und 4.

(RS 17 A) 4.530 mg Subst., 10.038 mg CO₂, 2.430 mg H₂O;
2.448 mg Subst., 0.431 ccm N₂ bei 27°C und 716 Torr.
C₁₁H₁₃N₃O₂ (219.2) Ber. C 60.26 H 5.98 N 19.15
Gef. C 60.47 H 6.00 N 18.87

19: ¹H-NMR s. Abb. 5 und 6.

(RS 17 B) 6.678 mg Subst., 14.774 mg CO₂, 3.600 mg H₂O;
1.754 mg Subst., 0.315 ccm N₂ bei 27°C und 716 Torr.
C₁₁H₁₃N₃O₂ (219.2) Ber. C 60.26 H 5.98 N 19.15
Gef. C 60.38 H 6.03 N 19.25

r-1,c-2-Diäthoxy-3,4,4-tricyan-cyclobutan (20)

430 mg (4.17 mmol) Tricyanäthylen, gelöst in 5 ml Acetonitril, ergaben mit 510 mg (4.40 mmol) cis-1,2-Diäthoxyäthylen nach 15 h bei Raumtemp. 690 mg (3.15 mmol, 76%) kristallinen Rohaddukts, das im NMR einheitlich erschien und chromatographisch nicht aufzutrennen war. Offenbar war überwiegend nur ein Isomeres entstanden. Nach Umlösen aus Methylenchlorid/Cyclohexan wurden farblose Spieße vom Schmp. 70-71°C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 8.79 (t, J = 6.8 Hz, CH_3), 8.71 (t, J = 7.0, CH_3), 6.38 (mc, OCH_2), 6.23 (mc, OCH_2), 5.8-6.6 (verdeckt, 3-H), 5.53 und 5.32 (AB-System, $J_{1,2}$ = 5.8 Hz, $J_{2,3}$ = 7.9 Hz, 1-H, 2-H).

(RS 77 b) 3.957 mg Subst., 8.704 mg CO_2 , 2.060 mg H_2O ;

2.254 mg Subst., 0.400 ccm N_2 bei 25°C und 718 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (219.2) Ber. C 60.26 H 5.98 N 19.15

Gef. C 60.03 H 5.83 N 19.20

3,4,4-Tricyan-1,1,2,2-tetramethoxy-cyclobutan (21)

Die Reaktion von 239 mg (2.32 mmol) Tricyanäthylen mit 468 mg (3.16 mmol) Tetramethoxyäthylen in 2 ml Essigester vollzog sich so schnell, daß sich wie bei der analogen Reaktion von TCNE kein EDA-Komplex beobachten ließ; die Reaktionslösung erwärmte sich merklich. Nach der Entfernung von Solvens und Tetramethoxyäthylen im Vak. blieben 568 mg (2.26 mmol, 97%) des blaßgelben, kristallinen Rohaddukts vom Schmp. 111-112.5°C zurück. Nach Umlösen aus Methylenchlorid/Cyclohexan erhielt man farblose Prismen vom Schmp. 112-113°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.60, 6.45, 6.43 (s, OCH_3), 6.45 (s, 3-H).

(RGS 3) 4.388 mg Subst., 8.487 mg CO₂, 2.080 mg H₂O;
2.522 mg Subst., 0.584 ccm N₂ bei 24°C und 722 Torr.

C₁₁H₁₃N₃O₄ (251.2) Ber. C 52.52 H 5.22 N 16.73
Gef. C 52.78 H 5.30 N 16.62

trans-Anethol in Acetonitril; r-3,4,4-Tricyan-t-1-p-methoxy-
phenyl-c-2-methyl-cyclobutan (22) und r-3,4,4-Tricyan-c-1-
p-methoxyphenyl-t-2-methyl-cyclobutan (23)

Der tiefrote EDA-Komplex, bei der Vereinigung von 611 mg (5.93 mmol) Tricyanäthylen in 10 ml Acetonitril mit 1.90 g (12.8 mmol) trans-Anethol entstanden, verblaßte in 4 h zu einem Orangeton, der über Tage bestehen blieb. Nach 5 d entfernte man das Lösungsmittel im Vak., überschüss. Anethol wurde zum größten Teil im Hochvak. abdestilliert. Den öligen Rückstand nahm man in 2 ml Methylenchlorid auf und filtrierte vom ungelösten 2:1-Addukt 25 (74 mg, 0.21 mmol, 7%) ab. Nach Zusatz von Cyclohexan zum Filtrat kristallisierten 1.10 g (4.37 mmol, 74%) des Isomere ngemisches der 1:1-Adduk te aus. Die Trennung erfolgte durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel, Laufmittel Benzol/Äther 92:8, 3-mal entwickelt). Aus der oberen Zone gewann man 370 mg (1.47 mmol, 25%) 22, aus der zweiten Zone erhielt man 330 mg (1.31 mmol, 22%) 23. Beide Verbindungen wurden durch Umlösen aus Methylenchlorid/Cyclohexan gereinigt.

22: Farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 147.5–149°C.

IR (KBr): 2250 (C≡N), 1180 und 1138 (C–O), 838 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\tau = 8.59$ (d, $J = 6.5$ Hz, 2-CH_3), $6.2\text{--}6.6$ (m, 2-H), 6.16 (s, OCH_3), 5.72 (d, $J = 12$ Hz) und 5.55 (d, $J = 9$ Hz, 1-H und 3-H , nicht einzeln zuzuordnen), 2.8 (mc, C_6H_4).

(RS 8a) 3.990 mg Subst., 10.511 mg CO_2 , 1.840 mg H_2O ;
2.500 mg Subst., 0.382 ccm N_2 bei 26°C und 732 Torr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (251.3)	Ber.	C 71.69	H 5.21	N 16.73
	Gef.	C 71.89	H 5.16	N 16.80

22: Farblose glänzende Blättchen vom Schmp. $166\text{--}167^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 2250 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1178 und 1127 (C-O), 834 cm^{-1} ($\text{C}_6\text{H}_4\text{-Wagging}$).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_6\text{-Aceton}$): $\tau = 8.59$ (d, $J = 6.0$ Hz, 2-CH_3), $6.2\text{--}6.9$ (m, 2-H), 6.18 (s, OCH_3), 5.90 (d, $J = 10$ Hz) und 5.85 (d, $J = 12$ Hz, 1-H und 3-H , nicht einzeln zuzuordnen), 2.8 (mc, C_6H_4).

(RS 8b) 4.103 mg Subst., 10.765 mg CO_2 , 1.950 mg H_2O ;
2.766 mg Subst., 0.420 ccm N_2 bei 25°C und 723 Torr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (251.3)	Ber.	C 71.69	H 5.21	N 16.73
	Gef.	C 71.61	H 5.32	N 16.55

trans-Anethol in Äthylacetat; 1,4-Tricyanäthano-5,5,6-tricyan-3-methoxy-7-methyl-1,4,4a,5,6,7-hexahydro-naphtalin (25)

370 mg (3.59 mmol) Tricyanäthylen wurden in 3 ml Essigester mit 1.46 g (9.86 mmol) trans-Anethol versetzt. Nach 3 d bei Raumtemp. erschienen farblose Kristalle, nach 9 d war der anfangs tiefrote CT-Komplex nach orange verblaßt. Das Lösungsmittel und die Hauptmenge an Anethol wurden im Wasserstrahl- bzw. Hochvak. abdestilliert. Den kristallinen Rückstand befreite man durch Waschen mit Cyclohexan von Anetholresten.

Ausb. 306 mg (0.864 mmol, 48%). Aus Aceton/Cyclohexan farblose, sehr feine Nadelchen vom Schmp. 222-224⁰C.

IR (KBr): 2250 (C≡N), 1637 (C=C), 1223 und 1028 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (D₆-Aceton): τ = 8.56 (d, J = 7.5 Hz, 7-CH₃), 6.3-7.0 (m, 4-H, 4a-H, 7-H), 6.27 (s, OCH₃), 5.1-5.7 (m, 1-H, 6-H, 10-H), 4.48 (dd, J = 6 Hz und 2.4 Hz, 2-H), 3.85 (mc, 8-H).

(RGS 5) 3.459 mg Subst., 8.590 mg CO₂, 1.210 mg H₂O;
1.498 mg Subst., 0.322 ccm N₂ bei 25⁰C und 733 Torr.

C₂₀H₁₄N₆O (354.4) Ber. C 67.78 H 3.98 N 23.72

Gef. C 67.77 H 3.91 N 23.75

Mol.-Masse 349 (osmometr. in Aceton).

N. Reaktionen von 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen mit Polycyanoolefinen

1. 1,1-Dicyanäthylen - 1:1- und 2:1-Addukt (31) und (32)

760 mg (9.73 mmol) 1,1-Dicyanäthylen wurden unter Stickstoff in 50 ml absol. Benzol gelöst und mit 1.62 g (13.3 mmol) 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen versetzt. Nach 15 h bei Raumtemp. entfernte man Lösungsmittel und überschüss. Dien im Vak. bzw. Hochvak (Bad 50⁰). Der Rückstand, 1.50 g gelben Öls, wurde auf 12 Dickschichtplatten (Kieselgel) aufgetragen. Nach dreimaligem Entwickeln (Cyclohexan/Äther 88:12) isolierte man folgende Fraktionen (von oben):

1. Fraktion: 360 mg (1.80 mmol, 19%) 1:1-Addukt (31);
2. Fraktion: 40 mg (0.20 mmol, 2%) vermutlich aromat. Prod. (33);
3. Fraktion: 790 mg (2.84 mmol, 58%) 2:1-Addukt (32);

31: 1-Methyl-3-(3,3-dicyan-1-methylpropyl)-1,3-cyclohexadien;
farbloses Öl, Reinigung durch Hochvak.-Destillation (Bad 120°C).

IR (Film): 2255 (C≡N), 1655 und 1605 (C=C-C=C), 785 cm⁻¹ (CH-Wagging).

UV (CH₃CN): λ_{max} (log ε) = 248 nm (3.66).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.93 (d, J = 6.5 Hz, CH₃), 7.93 (s, 1-CH₃),
7.2-8.7 (m, alle gesätt. Protonen mit Ausnahme Seitenkette 3-H),
6.40 (dd, Seitenkette 3-H), 4.4-4.7 (m, 2-H, 4-H).

(SV 1) 3.220 mg Subst., 9.188 mg CO₂, 2.250 mg H₂O;
3.529 mg Subst., 0.450 ccm N₂ bei 26°C und 724 Torr.

C ₁₃ H ₁₆ N ₂ (200.3)	Ber.	C 77.96	H 8.05	N 13.99
	Gef.	C 77.87	H 7.82	N 13.87

32: 2-(3,3-Dicyan-1-methylpropyl)-5,5-dicyan-4-methyl-bicyclo
[2.2.2]-oct-2-en; farbloses Öl, Reinigung durch Hochvak.-
Destillation (Bad 160°C).

IR (Film): 2250 und 2240 (C≡N), 1638 (C=C), 845 cm⁻¹ (CH-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.83 (d, J = 6.5 Hz, CH₃), 8.48 (s, 4-CH₃),
7.2-8.7 (m, alle gesätt. H mit Ausnahme Seitenkette 3-H),
6.28 (dd, Seitenkette 3-H), 4.28 (s, 3-H).

(RS F2) 5.345 mg Subst., 14.417 mg CO₂, 3.250 mg H₂O;
1.787 mg Subst., 0.333 ccm N₂ bei 26°C und 724 Torr.

C ₁₇ H ₁₈ N ₄ (278.4)	Ber.	C 73.35	H 6.52	N 20.13
	Gef.	C 73.61	H 6.80	N 20.27

Überführung des 1:1-Addukts in das 2:1-Addukt

61 mg (0.304 mmol) 31 ließ man in 2 ml absol. Benzol unter Stickstoff 24 h mit 103 mg (1.32 mmol) 1,1-Dicyanäthylen reagieren. Polymeres Material wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vak. verdampft. Das NMR-Spektrum des Rückstandes wies neben den Signalen von 32 auch Signale von 33, dagegen nicht mehr die von 31 auf.

Verhältnis von 1:1- zu 2:1-Addukt bei verschiedenen Versuchen

Das Verhältnis von 1:1- zu 2:1-Addukt bestimmte man NMR-spektroskopisch über die Signale der olefinischen Protonen; das Zweiprotonen-Multiplett ($\tau = 4.4-4.7$) des 1:1-Addukts ist gut vom Einprotonen-Singulett ($\tau = 4.28$) des 2:1-Addukts getrennt.

Umsetzung in Methylenchlorid: 185 mg (2.37 mmol) 1,1-Dicyanäthylen ließ man in 10 ml Methylenchlorid mit 485 mg (3.98 mmol) 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen 15 h bei Raumtemp. reagieren. Nach der Entfernung von Solvens und Dien im Wasserstrahl- bzw. Hochvak. ermittelte man im NMR das Verhältnis von 1:1- zu 2:1-Addukt zu 43:57.

Umsetzung in Benzol: Im Versuch, der auf S. 157 beschrieben ist (9.73 mmol 1,1-Dicyanäthylen, 13.3 mmol 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen), ergab sich ein Verhältnis von 1:1- zu 2:1-Addukt von 39:61.

Bei einem weiteren Ansatz in Benzol (230 mg = 2.94 mmol 1,1-Dicyanäthylen, 811 mg = 6.63 mmol 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen, 15 h bei Raumtemp.) analysierte man das Verhältnis von 1:1- zu 2:1-Addukt zu 48:52.

2. Tricyanäthylen (UV-Untersuchung)

Jeweils 30 bis 50 mg Tricyanäthylen wurden in 5 ml absol. Benzol bzw. Acetonitril mit etwa 2 Äquivalenten 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen umgesetzt. Im ersteren Fall betrug die Reaktionszeit 15 h, in Acetonitril war der orangerote EDA-Komplex bereits nach 1 min entfärbt. Nach der Entfernung von Lösungsmittel und Dien-Überschuß im Vak. bzw. Hochvak. nahm man jeweils ein UV-Spektrum (CH_3CN) auf. Die molare Extinktion wurde mit Mol.-Masse 200.3 berechnet.

Umsetzung in Benzol: λ_{max} ($\log \epsilon$) = 251 nm (3.50)

Umsetzung in Acetonitril: λ_{max} ($\log \epsilon$) = 250 nm (2.49)

3. Tetracyanäthylen

100 mg (0.73 mmol) TCNE setzte man in 5 ml Methylenchlorid mit 121 mg (0.99 mmol) 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen um. Der blaue EDA-Komplex verschwand in 5 s. Nach Abrotieren des Lösungsmittels entfernte man den Dien-Überschuß im Hochvak. (Bad 50°C). Die Untersuchung des blaßgelben, kristallinen Rückstands (190 mg) im NMR bestätigte die Struktur 30.

^1H -NMR (CDCl_3): τ = 8.63 (d, J = 7.0 Hz, Vierring- CH_3), 8.17 (s, 1- CH_3), 7.5-8.5 (m, alle gesätt. Sechsring-H), 6.79 (q, J = 7.0 Hz, Vierring-H), 4.58 (s, 2-H).

O. 1:1:1-Addukte von Enoläthern mit Polycyanäthylenen und Alkoholen

1. Darstellung und Reinigung

a. Tetracyanäthylen

Zur Nomenklatur diastereomerer Acetale: Mit der Konvention den höheren Alkoxyrest am C-1 in der Fischer-Projektion senkrecht zu stellen, lassen sich die Acetale mit zwei Asymmetriezentren der threo-erythro-Bezeichnungsweise anschließen. Man verifiziert leicht, daß die Diastereomeren mit 1(R)2(R)- bzw. 1(S)2(S)-Konfiguration als threo, diejenigen mit 1(R)2(S)- bzw. 1(S)2(R)-Konfiguration als erythro bezeichnet werden müssen.

1,1-Diäthoxy-3,3,4,4-tetracyan-2-methyl-butan (40)

580 mg (4.53 mmol) TCNE setzte man in 30 ml Äthanol mit 640 mg (7.43 mmol) Äthyl-propenyläther (cis,trans-Gemisch 65:35) um. Die langsame Alkoholyse des teilweise gebildeten trans-Cyclobutans erforderte eine Reaktionszeit von 20 h (Raumtemp.). Ausb. nach Abdampfen von Enoläther und Alkohol im Vak.: 1.07 g (4.11 mmol, 91%) gelbes Öl, das nach einiger Zeit kristallisierte. Umlösen aus Methylenchlorid/Cyclohexan führte zu großen, klaren Prismen vom Schmp. 60-61°C.

IR (KBr): 2245 (sehr schwach, C≡N), 1110 und 1057 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.71 (t, J = 7.0 Hz, beide Äthoxy-CH₃), 8.50 (d, J = 7.2 Hz, 2-CH₃), 7.37 (mc, 2-H), 5.9-6.5 (m, zwei diastereotope OCH₂), 5.45 (d, J_{1,2} = 2.7 Hz, 1-H), 4.71 (s, 4-H).

(RS 164) 4.620 mg Subst., 10.166 mg CO₂, 2.550 mg H₂O;
2.564 mg Subst., 0.499 ccm N₂ bei 23°C und 724 Torr.
C₁₃H₁₆N₄O₂ (260.3) Ber. C 59.98 H 6.20 N 21.53
Gef. C 60.05 H 6.18 N 21.38

erythro-1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-1-methoxy-2-methyl-butan (41)

Die Umsetzung von 490 mg (3.83 mmol) TCNE mit 760 mg (8.83 mmol) Äthyl-cis-propenyläther in 40 ml absol. Methanol (roter EDA-Komplex in 5 min entfärbt) führte nach 2 h zu 830 mg (3.37 mmol, 88%) öligen Rohprodukts, das nach einigen h im Kühlschrank kristallisierte. Nach Umlösen aus Methylenchlorid/Cyclohexan große, farblose Tafeln vom Schmp. 52-54°C.

IR (KBr): 2250 (sehr schwach, C≡N), 1085 und 1050 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR s. Abb. 8.

(RS 21) 6.032 mg Subst., 12.980 mg CO₂, 3.080 mg H₂O;
2.113 mg Subst., 0.451 ccm N₂ bei 27°C und 716 Torr.
C₁₂H₁₄N₄O₂ (246.3) Ber. C 58.52 H 5.73 N 22.75
Gef. C 58.73 H 5.71 N 22.88

Die Reaktion von 290 mg (2.27 mmol) TCNE in 10 ml Äthanol mit 300 mg (3.49 mmol) Methyl-trans-propenyläther (3 d, Raumtemp.) erbrachte 510 mg (2.07 mmol, 91%) rohes 41, das sich nach Umlösen durch NMR-Spektrum und Mischschmelzpunkt mit dem Präparat aus der Umsetzung von Äthyl-cis-propenyläther mit TCNE in Methanol als identisch erwies.

threo-1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-1-methoxy-2-methyl-butan (42)

560 mg TCNE wurden in 30 ml absol. Äthanol (blaß rosafarbener EDA-Komplex) mit 720 mg (9.99 mmol) Methyl-cis-propenyläther versetzt. Der orangefarbene EDA-Komplex verschwand in wenigen min. Nach 1 h entfernte man Enoläther und Alkohol im Vak.; nach Trocknen im Hochvak resultierten 970 mg (3.94 mmol, 90%) des gelblichen, kristallinen Rohprodukts vom Schmp. 72-77°C. Aus Methylenchlorid/Cyclohexan farblose Blättchen mit Schmp. 95-96°C.

IR (KBr): 2250 (sehr schwach C≡N), 1098, 1083 und 1055 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.71 (t, J = 7.0 Hz, Äthoxy-CH₃), 8.51 (d, J = 7.2 Hz, 2-CH₃), 7.35 (mc, 2-H), 6.55 (s, OCH₃), 5.9-6.5 (m, OCH₂), 5.56 (d, J_{1,2} = 3.1 Hz, 1-H), 4.79 (s, 4-H).

(RS 23) 5.359 mg Subst., 11.512 mg CO₂, 2.760 mg H₂O;
 2.159 mg Subst., 0.458 ccm N₂ bei 26°C und 714 Torr.
C₁₂H₁₄N₄O₂ (246.3) Ber. C 58.52 H 5.73 N 22.75
 Gef. C 58.63 H 5.76 N 22.75

Aus der Umsetzung von 400 mg (3.13 mmol) TCNE mit 405 mg (4.71 mmol) Äthyl-trans-propenyläther (15 h, Raumtemp.) in 10 ml Methanol wurden 710 mg (2.88 mmol, 92%) 42 erhalten, dessen Identität mit obigem Präparat wiederum aus Mischschmelzpunkt und NMR-Spektrum folgte.

threo-3,3,4,4-Tetracyan-1-isopropoxy-1-methoxy-2-methyl-butan (43)

620 mg (4.84 mmol) TCNE löste man in 50 ml Isopropanol (gelber EDA-Komplex) und fügte 598 mg (8.29 mmol) Methyl-cis-propenyl-äther hinzu. Der rote EDA-Komplex verschwand in 10 min. Zur Überführung des im Reaktionsprodukt enthaltenen Cyclobutan-Derivats in das 1:1:1-Addukt kochte man 45 min am Rückflußkühler. Nach der üblichen Aufarbeitung isolierte man 1.14 g (4.38 mmol, 91%) braunen Rohprodukts. Dreimaliges Umfällen aus Methylenchlorid/Cyclohexan führte zu farblosen Prismen mit Schmp. 99-101°C.

IR (KBr): 2250 (sehr schwach, C≡N), 1115, 1076 und 1057 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.78 (d, J = 6.0 Hz, ein Isopropyl-CH₃), 8.70 (d, J = 6.0 Hz, ein Isopropyl-CH₃), 8.53 (d, J = 7.0 Hz, 2-CH₃), 7.38 (mc, 2-H), 6.58 (s, OCH₃), 6.01 (7 Linien, Isopropyl-H), 5.50 (d, J_{1,2} = 2.5 Hz, 1-H), 4.76 (s, 4-H).

(RS 64) 4.468 mg Subst., 9.820 mg CO₂, 2.440 mg H₂O;
2.574 mg Subst., 0.513 ccm N₂ bei 28°C und 728 Torr.

C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₂ (260.3)	Ber.	C 59.98	H 6.20	N 21.53
	Gef.	C 59.98	H 6.11	N 21.53

threo-1-tert.-Butoxy-3,3,4,4-tetracyan-1-methoxy-2-methyl-butan (44)

Zur Suspension von 500 mg (3.90 mmol) TCNE in 50 ml tert.-Butanol fügte man 562 mg (7.80 mmol) Methyl-cis-propenyläther. Nach 2 h - die rote Färbung des EDA-Komplexes war verschwunden und TCNE hatte sich gelöst - analysierte man im NMR einer

Probe ein 30:70-Gemisch aus Cyclobutan und 1:1:1-Abfangprodukt. Zur Überführung des Cyclobutan-Derivats in 44 erwärmte man 24 h auf 40°C. Nach Entfernung von tert.-Butanol und Enoläther im Vak. erhielt man 1050 mg (3.83 mmol, 98%) des farblosen, von Cyclobutan freien Abfang-Acetals. Nach Umlösen aus Methylenchlorid/Cyclohexan farblose Prismen vom Schmp. 117-120°C (Zers.).

IR (KBr): 2250 (sehr schwach, C≡N), 1130, 1075 und 1055 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (D₆-Aceton): τ = 8.68 (s, tert.-Butyl-CH₃), 8.53 (d, J = 7.0 Hz, 2-CH₃), 7.20 (mc, 2-H), 6.61 (s, OCH₃), 5.21 (d, J_{1,2} = 1.5 Hz, 1-H), 4.22 (s, 4-H).

(RS 128) 3.937 mg Subst., 8.870 mg CO₂, 2.390 mg H₂O;
2.105 mg Subst., 0.402 ccm N₂ bei 21°C und 705 Torr.

C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₂ (274.3)	Ber.	C 61.29	H 6.61	N 20.43
	Gef.	C 61.49	H 6.79	N 20.57

threo-3,3,4,4-Tetracyan-1-methoxy-2-methyl-1-(1,1-dimethyl-1-propoxy)-butan (45)

Eine Suspension von 690 mg (5.39 mmol) TCNE in 50 ml 1,1-Dimethyl-1-propanol versetzte man mit 810 mg (11.23 mmol) Methyl-cis-propenyläther. Kurze Zeit nachdem das TCNE in Lösung gegangen war, fiel ein voluminöser Niederschlag, hauptsächlich Cyclobutan, aus. Nach eintäg. Rühren bei Raumtemp. hatte sich der schwerere Niederschlag des 1:1:1-Addukts gebildet. Man zog Lösungsmittel und Enoläther im Vak. ab und isolierte 1530 mg (5.30 mmol, 98%) des farblosen, kristallinen Rohprodukts. Aus Methylenchlorid/Cyclohexan farblose Prismen mit Schmp. 105-107°C.

IR (KBr): 2258 (sehr schwach, $C\equiv N$), 1132, 1079 und 1055 cm^{-1} ($C-O$).

1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 9.06$ (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, t-Amyl-2- CH_3), 8.75 (s, beide t-Amyl-1- CH_3), 8.52 (d, $J = 7.0\text{ Hz}$, 2- CH_3), 8.39 (q, t-Amyl- CH_2), 7.35 (mc, 2-H), 6.61 (s, OCH_3), 5.42 (d, $J_{1,2} = 1.6\text{ Hz}$, 1-H), 4.68 (s, 4-H).

(RS 165) 4.339 mg Subst., 9.961 mg CO_2 , 2.680 mg H_2O ;
2.876 mg Subst., 0.511 ccm N_2 bei $22^\circ C$ und 724 Torr.

$C_{15}H_{20}N_4O_2$ (288.3)	Ber.	C 62.48	H 6.99	N 19.43
	Gef.	C 62.65	H 6.91	N 19.58

Optisch aktives 1(R),2(R)-1-(S)-sec-Butoxy-3,3,4,4-tetracyan-
1-methoxy-2-methyl-butan (46)

In jeweils 20 bis 25 ml S(+)-2-Butanol (FLUKA, $[\alpha]_D^{20} = 11.0^\circ$, Lit. 13.9° , optische Reinheit 79%) suspendierte man 1.0 bis 1.3 g (5.0 bis 6.5 mmol) 1r-Methoxy-2c-methyl-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan und rührte 3-4 d bei Raumtemp., wobei sich eine klare Lösung bildete. Einengen bei 60 Torr/ $50^\circ C$ führte zu einem bräunlichen Öl, das in der Kälte kristallisierte. Versuche, aus dem Gemisch ein reines Diastereomeres durch Kristallisation aus Äther, Äthanol oder Methylenchlorid/Cyclohexan zu erhalten, schlugen fehl. Selbst nach 3 maliger Kristallisation betrug der Schmelzbereich noch $10^\circ C$, $[\alpha]_D^{20}$ lag bei 50° . Man kühlte daher die wie oben erhaltene Lösung der diastereomeren Acetale sehr langsam ($1-2^\circ C/h$) bis auf etwa $10^\circ C$ ab. Dabei kristallisierte 46 in glasklaren Rauten aus. Der Schmelzbereich von $4^\circ C$ und $[\alpha]_D^{20} = 65^\circ$ zeigten bereits relativ hohe Reinheit an.

Aus einem Ansatz wurden ca 100 mg Spitzenfraktion erhalten; man führte daher in gleicher Weise drei weitere Versuche durch. Die Chargen wurden vereinigt aus Methylenchlorid/Cyclohexan weiter umkristallisiert, insgesamt dreimal, bis sich der Drehwert nicht mehr änderte und der Schmelzpunkt scharf war. Das zur Röntgenstrukturanalyse verwendete Material wies $[\alpha]_D^{20}$ (Methylenchlorid) = 74.9° auf, Schmp. $99-101^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 2250 (sehr schwach, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1095, 1077, 1055 cm^{-1} (C-O).

$^1\text{H-NMR}$ s. Abb. 9.

(RS 233) 4.022 mg Subst., 9.030 mg CO_2 , 2.370 mg H_2O ;
1.915 mg Subst., 0.358 ccm N_2 bei 25°C und 729 Torr.
 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ (274.3) Ber. C 61.29 H 6.61 N 20.43
Gef. C 61.27 H 6.59 N 20.60

3,3,4,4-Tetracyan-1,1-dimethoxy-2,2-dimethyl-butan (42)

Die Lösung von 1.00 g (7.81 mmol) TCNE in 40 ml Methanol wurde mit 1.35 g (15.7 mmol) 1-Methoxy-isobuten versetzt; der tiefrote EDA-Komplex hatte sich nach wenigen min entfärbt. Nach 6 d bei Raumtemp. isolierte man 1.65 g (6.70 mmol, 86%) farblosen Rohaddukts, das aus Methylenchlorid/Cyclohexan umkristallisiert wurde. Farblose Säulen, Schmp. $67-69^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 2250 (sehr schwach, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1105 und 1075 cm^{-1} (C-O).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 8.53 (s, $2-(\text{CH}_3)_2$), 6.38 (s, OCH_3), 5.76 (s, 1-H), 4.78 (s, 4-H).

(Selzer 8) 4.567 mg Subst., 9.844 mg CO_2 , 2.360 mg H_2O ;
1.941 mg Subst., 0.414 ccm N_2 bei 24°C und 713 Torr.

$C_{12}H_{14}N_4O_2$ (246.3)	Ber.	C 58.52	H 5.73	N 22.75
	Gef.	C 58.82	H 5.78	N 23.00

1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-1-methoxy-2,2-dimethyl-butan (49)

640 mg (5.00 mmol) TCNE reagierten in 40 ml absol. Methanol mit 1.61 g (16.1 mmol) 1-Äthoxy-isobuten in 3 d bei Raumtemp. zu 1.27 g (4.88 mmol, 98%) Abfangprodukt; das gelbe Öl kristallisierte nicht und war nach mehrstdg. Trocknen im Hochvak. analysenrein.

IR (Film): 2250 (sehr schwach, $C\equiv N$), 1108 und 1067 cm^{-1} (C-O).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.68$ (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, Äthoxy- CH_3), 8.52 (s, beide 2- CH_3), 6.40 (s, OCH_3), 6.21 (q, OCH_2), 5.66 (s, 1-H), 4.70 (s, 4-H).

(RS 185) 5.094 mg Subst., 11.197 mg CO_2 , 2.930 mg H_2O ;
2.105 mg Subst., 0.417 ccm N_2 bei 26°C und 719 Torr.

$C_{13}H_{16}N_4O_2$ (260.3)	Ber.	C 59.98	H 6.20	N 21.53
	Gef.	C 59.99	H 6.44	N 21.45

3,3,4,4-Tetracyan-1,1-dimethoxy-1-methyl-butan (50)

330 mg (2.58 mmol) TCNE reagierten in Sekundenschnelle in 10 ml Methanol mit 560 mg (7.77 mmol) 2-Methoxy-propen. Nach 15 min entfernte man Alkohol und Enoläther im Vak. und isolierte 580 mg (2.50 mmol, 97%) 50, das sich als so zersetzlich erwies, daß es nicht umkristallisiert werden konnte. Nach Trocknen im Hochvak. wurde eine richtige CH-Analyse erhalten. Farblose Nadeln vom Schmp. $66.5\text{--}68.5^\circ\text{C}$.

Das IR-Spektrum der Substanz ließ bereits auf beginnende Zer-

setzung schließen und soll deshalb nicht wiedergegeben werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.47$ (s, 1- CH_3), 7.43 (s, 2- H_2), 6.70 (s, OCH_3), 4.93 (s, 4-H).

(SV 3) 4.962 mg Subst., 10.349 mg CO_2 , 2.340 mg H_2O ;
2.647 mg Subst., 0.580 ccm N_2 bei 25°C und 719 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ (232.2) Ber. C 56.89 H 5.21 N 24.13
Gef. C 56.92 H 5.28 N 23.74

1-Äthoxy-2-(1,1,2,2-tetracyanäthyl)-1-methoxy-cyclohexan (51)

Die Reaktion von 150 mg (1.17 mmol) TCNE in 10 ml Methanol mit 400 (3.17 mmol) 1-Äthoxy-cyclohexen vollzog sich in wenigen sec. Nach 30 min dampfte man im Vak. ein und erhielt 330 mg (1.15 mmol, 98%) des farblosen Cyclohexan-Derivats. Aus Methylenchlorid/Cyclohexan farblose Rhomben; Schmp. $120-122.5^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 2243 (sehr schwach, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1093 und 1050 cm^{-1} (C-O).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.75$ (t, $J = 6.8\text{ Hz}$, Äthoxy- CH_3), 7.4-9.0 (m, alle Cyclohexyl-H), 6.63 (s, OCH_3), 6.4 (mc, OCH_2), 4.62 (s, $\text{C}(\text{CN})_2\text{H}$).

(65) 5.181 mg Subst., 11.950 mg CO_2 , 2.890 mg H_2O
2.556 mg Subst., 0.450 ccm N_2 bei 20°C und 718 Torr

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ (286.3) Ber. C 62.92 H 6.34 N 19.57
Gef. C 62.95 H 6.24 N 19.38

b. 1,1-Dicyanäthylen

1-Äthoxy-4,4-dicyan-1-methoxy-2,2-dimethyl-butan (53)

570 mg (3.20 mmol) 1-Äthoxy-4,4-dicyan-2,2-dimethyl-cyclobutan (4) wurden in 10 ml absol. Methanol eine Woche bei 45°C gehalten. Nach der Entfernung von Methanol gingen aus dem braunen Öl bei 70°C (Bad)/10⁻³ Torr 550 mg (2.62 mmol, 82%) farblose, viskose Flüssigkeit über.

IR (Film): 2252 (C≡N), 1105 und 1070 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR s. Abb. 10.

(B 22) 4.220 mg Subst., 9.720 mg CO₂, 3.290 mg H₂O;
4.879 mg Subst., 0.593 ccm N₂ bei 26°C und 722 Torr.

C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂ (210.3)	Ber.	C 62.83	H 8.63	N 13.32
	Gef.	C 62.86	H 8.72	N 13.27

4,4-Dicyan-1,1-dimethoxy-2,2-dimethyl-butan (54)

307 mg (1.87 mmol) 4,4-Dicyan-1-methoxy-2,2-dimethyl-cyclobutan (5) in 5 ml Methanol ergaben nach 1 Woche bei 45°C und anschließender Hochvak.-Destillation (Bad 70°C) 190 mg (0.97 mmol, 52%) 54 als farbloses, viskoses Öl.

IR (Film): 2242 (C≡N), 1123 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.96 (s, beide 2-CH₃), 7.93 (d, J_{3,4} = 6.5 Hz, 3-H₂), 6.51 (s, OCH₃), 6.11 (s, 1-H), 5.68 (t, J = 6.5 Hz, 4-H).

(B 10) 4.833 mg Subst., 10.877 mg CO₂, 3.620 mg H₂O;
2.342 mg Subst., 0.340 ccm N₂ bei 27°C und 722 Torr.

C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ (196.2)	Ber.	C 61.20	H 8.22	N 14.28
	Gef.	C 61.42	H 8.38	N 14.03

2. Chemische Eigenschaften

a. Acidität

280 mg (1.21 mmol) 3,3,4,4-Tetracyan-1,1-dimethoxy-2-methylbutan lösten sich in 30 ml 2-proz. wäßr. Natriumcarbonats. Vorsichtige Zugabe von 2 N HCl bis zur sauren Reaktion schied es wieder aus. Man erhielt 250 mg (1.08 mmol, 89%) des unveränderten Acetals zurück. Identifizierung durch Misch-Schmp. und NMR-Spektrum. Auch in Natriumhydrogencarbonat ging das Acetal in Lösung und wurde nach Acidifizierung wieder abgeschieden.

b. Acetalreaktionen

4,4-Dicyan-2,2-dimethylbutyraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon

Zur warmen Lösung von 400 mg (2.02 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 ml konz. Schwefelsäure und 3 ml Wasser fügte man die Lösung von 200 mg (1.02 mmol) 4,4-Dicyan-1,1-dimethoxy-2,2-dimethylbutan (54) in 5 ml Äthanol. Das gelbe Hydrazon begann augenblicklich zu kristallisieren. Nach 1h wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 110 mg (0.33 mmol, 33%); kleine gelbe Nadeln vom Schmp. 196°C.

IR (KBr): 3295 (NH), 2247 (C≡N), 1616 (C=N), 1585 (Aromatenschwingung), 1512 und 1325 (NO₂), 845 und 832 cm⁻¹ (CH-Wagging).

Die Verbindung war so schwer löslich, daß kein NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte.

(B 22b) 4.606 mg Subst., 8.583 mg CO₂, 1.810 mg H₂O;
1.949 mg Subst., 0.453 ccm N₂ bei 26°C und 722 Torr.

C₁₄H₁₄N₆O₆ (330.3) Ber. C 50.91 H 4.27 N 25.45
Gef. C 50.86 H 4.40 N 25.21

Versuche zum Alkohol-Austausch bei den von Tetracyanäthylen
abgeleiteten Acetalen

420 mg (1.81 mmol) 3,3,4,4-Tetracyan-1,1-dimethoxy-2-methyl-
butan wurden in 5 ml Benzylalkohol mit einem Tropfen konz.
Schwefelsäure 45 min auf 120°C erhitzt. Nach dem Erkalten zog
man mit Wasser aus und destillierte den Alkohol im Hochvak.
ab. Zurück blieb eine schwarze Masse, die kein definiertes NMR-
Spektrum lieferte; offenbar war Zersetzung eingetreten.

267 mg (1.09 mmol) 1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-1-methoxy-2-me-
thyl-butan wurden in 10 ml Methanol gelöst. Man leitete 10 sec
HCl-Gas ein und kochte anschließend 2 h unter Rückfluß. Die
Aufarbeitung erbrachte Ausgangsmaterial.

530 mg (2.04 mmol) 1,1-Diäthoxy-3,3,4,4-tetracyan-2-methyl-butan
wurden bei -20°C langsam in 4 ml konz. Schwefelsäure gelöst; Lö-
sen bei Raumtemp. führte zur explosionsartigen Zersetzung. Die
hellgelbe Lösung tropfte man zu 10 ml auf -20°C gekühlten Me-
thanol. Nach zwei Stunden bei dieser Temperatur setzte man
wäßrige Sodalösung zu, bis nur noch schwach saure Reaktion vor-
herrschte. Alle Versuche, das Ausgangsmaterial oder ein Reak-
tionsprodukt zu extrahieren (Methylenchlorid, Äther) waren er-
folglos.

Erfolglose Versuche zur Hydrazonbildung aus den Abfang-Acetalen

des Tetracyanäthylens wurden von STEINER ³² beschrieben.

c. Fragmentierung zu 1,1,2-Tricyan-3-methyl-2-buten (60)

1.00 g (3.84 mmol) 1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-1-methoxy-2,2-dimethyl-butan (49) wurden in einem Mikro-Destillationskölbchen 15 min auf 120°C erhitzt. Die Substanz färbte sich nach einigen min dunkel; es setzte Gasentwicklung ein und im kalten Teil der Apparatur kondensierte eine farblose Flüssigkeit, welche bei der anschließenden Destillation in einer mit flüss. Stickstoff gekühlten Vorlage gesammelt wurde. Nachdem die Gasentwicklung beendet war (15 min) destillierte man bei 120°C (Bad)/10⁻³ Torr rasch 360 mg (2.48 mmol, 65%) 60 als gelbes Öl, das in der Kälte kristallisierte. Umlösen aus Methylenchlorid/Cyclohexan führte zu langen farblosen Spießen vom Schmp. 65-67°C. Die Substanz erwies sich als sehr feuchtigkeitsempfindlich.

IR (KBr): 2250 und 2209 (C≡N), 1622 cm⁻¹ (C=C).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.88 (s, CH₃), 7.73 (s, CH₃), 5.14 (s, 2-H).

(Se 13) 5.163 mg Subst., 12.566 mg CO₂, 2.330 mg H₂O;

1.735 mg Subst., 0.480 ccm N₂ bei 25°C und 695 Torr.

C ₈ H ₇ N ₃ (145.2)	Ber.	C 66.19	H 4.86	N 28.95
--	------	---------	--------	---------

Gef.	C 66.42	H 5.05	N 28.98
------	---------	--------	---------

Die Untersuchung des flüchtigen Bestandteils erfolgte gaschromatographisch (Säule Apiezon L). Sechs Komponenten ließen sich nachweisen, wovon eine als Blausäure (Geruch), eine weitere als Methanol (vergleichende Einspritzung) wahrscheinlich gemacht werden konnte.

3. Die Konkurrenz zwischen Cyclobutan- und Acetalbildung

Allgemeine Arbeitsweise: Man löste ca 200 mg TCNE in 20 ml des wasserfreien reinen Alkohols, kühlte auf 0 bzw. -30°C und versetzte mit 2 Äquivalenten Enoläther; um das Einkondensieren von Luftfeuchtigkeit zu verhindern, wurde unter Stickstoff gearbeitet. Nach dem Verschwinden des EDA-Komplexes (einige min) verband man das Reaktionsgefäß über ein 30 mm weites, gebogenes Rohr mit einer großen Kühlfalle und destillierte Alkohol und Enoläther im Ölpumpenvak (ca 0.5 Torr) rasch (3-5 min) ab, ohne daß die Badtemp. (0 bzw. -30°C) erhöht wurde. Heftiges Rühren mit Hilfe eines Magnetrührers verhinderte Siedeverzüge. Der Rückstand wurde 15 min im Hochvak getrocknet und vollständig in 0.5 bis 0.6 ml Acetonitril gelöst; man nahm sofort die zur quantitativen Auswertung erforderlichen NMR-Signale bzw. Integrale auf. Dazu verglich man die Maschinenintegrale von 1-H des Cyclobutans mit denen von 1-H und 4-H des Acetals. Gelegentlich wurde auch über die Flächen der gedehnten Peaks (Ermittlung durch Ausschneiden und Wägung) ausgewertet; beide Methoden führten im allgemeinen zu übereinstimmenden Werten. Nahezu alle Versuche führte man doppelt durch, um sich von der Reproduzierbarkeit (1-2%) der Ergebnisse (Tab. 19) zu überzeugen.

4. Enoläther-Austausch bei der Cyclobutan-Alkoholyse

200 mg (1.00 mmol) 1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan (63) wurden in 5 ml Methanol und 1 ml Propenyl-methyläther (cis, trans-Gemisch) 24 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Entfernen von Enoläther und Methanol analysierte man anhand des NMR-Spektrums. Testgemische der beiden zu erwartenden Acetale hat-

ten ergeben, daß die 1-H und 4-H-Signale geeignet waren. Es zeigte sich, daß das durch Enoläther-Austausch entstandene Acetal eben nachweisbar war (ca 2%).

Weitere Versuche wurden mit cis- und trans-1-Methoxy-2-methyl-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan (62 bzw. 61) durchgeführt, wobei Äthyl-vinyläther als Fremdenoläther diente. In beiden Fällen war im NMR kein durch Enoläther-Austausch entstandenes Acetal erkennbar.

P. Stereochemische Untersuchungen

1. Reinheit der Ausgangsverbindungen

a. Enoläther

Äthyl- und Methyl-cis- und trans-propenyläther wurden mit einer stereochemischen Reinheit von mindestens 99.6% eingesetzt. Die gaschromatographische Untersuchung der reinen Isomeren gestattete den Nachweis von $\geq 0.1\%$ des anderen Isomeren.

b. Cyclobutan-Derivate

Die zur Untersuchung des sterischen Ablaufs der Alkoholyse verwendeten cis,trans-isomeren Cyclobutane wurden durch Umsetzung von TCNE mit Enoläthern hohen Reinheitsgrades im unpolaren Solvens (Äther) dargestellt und durch Umlösen aus Methylenchlorid/Cyclohexan gereinigt. Die Cyclobutane wurden nur eingesetzt, wenn das andere Isomere im NMR auch bei hoher Verstärkung nicht erkennbar war. Nachweisgrenze in künstlichen Gemischen 1-2%.

c. Malein- und Fumarsäuredinitril

Beide Isomeren zeigten im NMR keine wechselseitige Verunreinigung.

2. Temperaturabhängigkeit der Tetracyanäthylen-Cycloaddition an Enoläther

Allgemeine Arbeitsweise: Ca 200 mg TCNE wurden in 20 ml Acetonitril gelöst und auf die jeweilige Reaktionstemp. gebracht. Anschließend setzte man 2 Äquivalente Äthyl-trans-propenyläther zu und ließ reagieren bis der EDA-Komplex verschwunden war. Nach Abdestillieren von Solvens und Enoläther im Vak. löste man quantitativ in 0.5 bis 0.6 ml Acetonitril, brachte ohne Filtration ins NMR-Rohr und nahm sogleich die zur Analyse erforderlichen NMR-Signale des Cyclobutan-1-H bei τ 5.12 (cis) und 5.45 (trans) auf. Ausgewertet wurden Maschinenintegrale und Peakflächen (planimetriert); mit letzterer Methode wurde der cis-Anteil jeweils um ca 1% kleiner gefunden, der Gang der Werte war jedoch gleich. In Tab. 11 werden die Mittelwerte der beiden Methoden, die um 0.8 bis 1.4% differieren, angegeben.

3. Abfangreaktion des Zwitterions aus den Reaktanten TCNE und Enoläther mit Alkoholen

Allgemeine Arbeitsweise: Jeweils ca 200 mg TCNE wurden in 10 bis 20 ml des wasserfreien Alkohols gelöst und nach Abkühlung auf 0°C mit 2 Äquivalenten des stereochemisch reinen Enoläthers versetzt; nach ca 10 min war der EDA-Komplex entfärbt. Danach brachte man im Ölpumpenvak. rasch zur Trockene, löste vollständig in 0.5 bis 0.6 ml Acetonitril und nahm sofort die NMR-

Signale auf. Man verglich zunächst das 1-H-Maschinenintegral des Cyclobutans mit den 1-H- und 4-H-Integralen der beiden diastereomeren Acetale, deren 1-H- und 4-H-Signale zusammenfallen (vgl. Tab. 18). Die Aufteilung der diastereomeren Acetale wurde anhand der planimetrierten Peakflächen der Methoxysignale ermittelt. Nahezu alle Versuche wurden doppelt ausgeführt; Reproduzierbarkeit für die Aufteilung der diastereomeren Acetale 0.5%.

Da die Methoxypeaks der diastereomeren Acetale relativ dicht beisammen lagen, prüfte man in einem Fall die Genauigkeit mit einer Eichkurve aus 13 künstlichen Gemischen, bereitet durch Einwaage von steigenden Mengen des reinen Acetals 41 zum Acetal 42. Man erkennt größere Abweichungen vor allem bei den kleinen Werten.

Einwaage an <u>41</u> (%)	Analyse (%)	Einwaage an <u>41</u> (%)	Analyse
0.96	1.59	4.54	4.05
2.06	2.43	4.78	4.34
2.59	2.60	5.26	4.73
3.37	3.21	6.04	5.90
3.45	3.34	7.27	6.88
3.90	3.60	8.76	8.19
4.25	3.82		

Alle Ergebnisse sind in Tab. 24 zusammengefaßt.

4. Sterischer Verlauf der Cyclobutan-Alkoholyse

Allgemeine Arbeitsweise: Jeweils 200 bis 300 mg des sterisch reinen Cycloaddukts wurden in 10 bis 20 ml Alkohol gelöst und mehrere Tage bei 0°C bzw. 25°C aufbewahrt. Nach Entfernen des

Alkohols im Vak. unterwarf man die diastereomeren Acetale der NMR-Analyse in Acetonitril; die Flächen der Methoxysignale wurden wie üblich ausgewertet. Die Reaktionszeit wurde jeweils so gewählt, daß das verbliebene Cyclobutan unter der Nachweisgrenze lag und die Analyse des sehr geringen Anteils an nichtstereospezifisch gebildetem Acetal nicht stören konnte. Ergebnisse siehe Tab. 24.

5. Addition von Malein- und Fumarsäuredinitril an Tetramethoxyäthylen

a. Fumarsäuredinitril

1040 mg (7.02 mmol) Tetramethoxyäthylen wurden mit 3.00 g (38.4 mmol) Fumarsäuredinitril 44 h bei 100°C gehalten. Aus der dunklen Masse sublimierte man im Hochvak. zunächst überschüssiges Fumardinitril ab und anschließend aus dem 100°C-Bad 1020 mg (4.51 mmol, 64%) des farblosen Cycloaddukts vom Schmp. 112-114°C. Die NMR-Analyse gründete sich auf die Signale der Cyclobutan-Ringprotonen (τ 6.75 cis-Addukt, 6.68 trans-Addukt) und zeigte reines trans-Addukt an. Nachweisgrenze für cis-Addukt im künstlichen Gemisch 2%.

728 mg (4.92 mmol) Tetramethoxyäthylen wurden mit 1.15 g (14.7 mmol) Fumarsäuredinitril in 5 ml Acetonitril 4 d rückfließend gekocht. Bei der NMR-Untersuchung des Rohprodukts fand man auch hier ausschließlich das trans-Addukt.

b. Maleinsäuredinitril

190 mg (1.28 mmol) Tetramethoxyäthylen wurden mit 603 mg (7.72 mmol) Maleinsäuredinitril 19 h lang auf 95°C erhitzt. Aus der

dunklen Masse sublimierte man im Hochvak. nicht umgesetztes Maleinsäuredinitril und anschließend bei 90°C Badtemp. 187 mg (0.83 mmol, 65%) des Cyclobutans vom Schmp. 106-107°C ab. Das NMR-Spektrum bewies das Vorliegen des reinen cis-Addukts. Nachweisgrenze für trans-Addukt im künstlichen Gemisch 2%.

Q. 1,4-Dipolare Cycloadditionen an Heteromehrfachbindungen

6-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-2,2-dimethyl-oxan (72)

Versuch mit kinetischem Reaktionsabschluß: 100 mg (0.78 mmol) TCNE wurden in 4 ml absol. Aceton bei Raumtemp. mit 160 mg (2.22 mmol) Äthyl-vinyläther umgesetzt. Der orangerote EDA-Komplex war nach 10 min verschwunden. Man entfernte Solvens und überschüss. Enoläther im Vak., trocknete 15 min im Hochvak und löste vollständig in Deuteriochloroform. Die NMR-Analyse erfolgte anhand der beiden Singulettts der 2-CH₃-Gruppen von 72 (τ 8.11 und 8.19), welche mit der Summe der überlappenden Äthoxy-CH₃-Gruppen (Cyclobutan τ 8.68, Oxan 8.82) verglichen wurden. Durch Ausschneiden und Wägen der gedehnten Peaks ermittelte man das Verhältnis von Oxan zu Cyclobutan zu 6:94.

Die Darstellung von 72 erfolgte im Versuch mit thermodynamischem Reaktionsabschluß: 560 mg (2.80 mmol) 1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan (63) bewahrte man unter Stickstoff eine Woche bei Raumtemp. in 4 ml Aceton auf, wobei die Lösung eine schwach blaugrüne Färbung annahm. Nach der Entfernung des Ketons im Vak. blieben 720 mg (2.79 mmol, 99.5%) des blaßgrünen Sechsring-Addukts vom Rohschmp. 152-154°C. Umlösen aus Methylen-

chlorid/Cyclohexan erbrachte 550 mg (2.13 mmol, 76%) farblose Prismen vom Schmp. 155-156°C.

IR (KBr): 2250 (schwach, $C\equiv N$), 1160, 1140 und 1064 cm^{-1} (C-O).

1H -NMR s. Abb. 13.

(RS 194) 4.170 mg Subst., 9.269 CO_2 , 2040 mg H_2O ;

2.526 mg Subst., 0.493 ccm N_2 bei 25°C und 729 Torr.

$C_{13}H_{14}N_4O_2$ (258.3) Ber. C 60.45 H 5.46 N 21.70

Gef. C 60.66 H 5.47 N 21.44

6-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-2-phenyl-oxan (73)

1.00 g (5.00 mmol) 63 reagierten in 30 ml frisch dest. Benzaldehyd eine Woche bei Raumtemp.; daraufhin wurde der Aldehyd im Hochvak. abdestilliert. Man erhielt 1.52 g orangefarbenen Öls, das noch nach Benzaldehyd roch und schwer zu kristallisieren war. In einem weiteren Ansatz führte man eine NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung des rohen Oxan-Derivats (Signal der Äthoxy- CH_3 -Gruppe bei τ 8.71) gegen CH_3 von Acetonitril (τ 8.09) als mitgeführten Standard durch, die 95% des Sechsring-Addukts ergab. Man nahm das Rohprodukt in Methylenchlorid auf, filterte und setzte sehr vorsichtig Cyclohexan zu. In mehreren d bei 0°C fielen Flocken (Polymere) aus, die abgetrennt wurden. Nach einer Woche hatte das Oxan begonnen, langsam zu kristallisieren. Nach 3 Wochen saugte man 530 mg (1.73 mmol, 35%) prächtige, farblose Prismen ab, die zur Analyse gegeben wurden; Schmp. 149-150°C. Die Mutterlauge gab keine weiteren kristallinen Fraktionen.

IR (KBr): 2252 ($C\equiv N$), 1072 und 1152 (C-O), 718 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.71$ (t, $J = 7.0$ Hz, Äthoxy- CH_3), 7.44 und 7.21 (AB-Teil eines ABX-Systems, ausgewertet nach der Methode der effektiven Larmorfrequenzen 71 , $J_{5,5} = 14.7$ Hz, $J_{5,6} = 2.0$ und 10.0 Hz, 5- H_2), 5.7-6.5 (m, OCH_2), 4.98 (X-Teil, 6-H), 4.88 (s, 2-H), 2.4 (mc, C_6H_5).

(Se 6) 3.344 mg Subst., 8.180 mg CO_2 , 1.370 mg H_2O ;
 3.426 mg Subst., 0.568 ccm N_2 bei 21°C und 726 Torr.
 $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ (306.3) Ber. C 66.64 H 4.61 N 18.29
 Gef. C 66.76 H 4.58 N 18.14

6-Äthoxy-2-äthyl-3,3,4,4-tetracyan-oxan (74)

Die Reaktion von 1.85 g 63 (9.24 mmol) in 15 ml reinem Propionaldehyd war nach 2 d bei Raumtemp. beendet; das Cyclobutan 63 ließ sich im NMR nicht mehr nachweisen. Nach Entfernen des Aldehyds im Vak. blieben 3.09 g gelben Öls zurück; dem Gewicht entnimmt man, daß ein Teil des aliphatischen Aldehyds polymerisiert war. Nach längeren Kristallisationsversuchen (Methylenchlorid/Cyclohexan) wurden schließlich 670 mg (2.59 mmol, 28%) 74 in bräunlichen Spießen erhalten. Nach zweimaligem Umlösen aus Methylenchlorid/Cyclohexan schmolzen die farblosen Spieße bei $116-117^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 2250 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1133, 1082 und 1043 cm^{-1} (C-O).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.83$ (t, $J = 6.5$ Hz, Äthyl- CH_3), 8.72 (t, $J = 6.5$ Hz, Äthoxy- CH_3), 7.7-8.3 (m, Äthyl- CH_2), 7.62 und 7.32 (AB-Teil eines ABX-Systems, ausgewertet nach der Methode der effektiven Larmorfrequenzen 71 , $J_{5,5} = 14.5$ Hz, $J_{5,6} = 1.6$ Hz und 9.8 Hz, 5- H_2), 5.8-6.6 (m, OCH_2 und 2-H), 5.17 (X-Teil, 6-H).

(RS 218) 3.576 mg Subst., 7.885 mg CO₂, 1.690 mg H₂O;
2.048 mg Subst., 0.408 ccm N₂ bei 25°C und 726 Torr.
C₁₃H₁₄N₄O₂ (258.3) Ber. C 60.45 H 5.46 N 21.70
Gef. C 60.18 H 5.29 N 21.80

6-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-2-methyl-3,4,5,6-tetrahydro-
pyridin (75)

Versuch mit kinetischem Reaktionsabschluß: 100 mg (0.78 mmol) TCNE reagierten in 4 ml Acetonitril bei Raumtemp. in 10 sec mit 160 mg (2.22 mmol) Äthyl-vinyläther. Man entfernte Solvens und Enoläther im Vak. (Bad 20°C), trocknete im Hochvak. und löste den kristallinen Rückstand vollständig in Deuterochloroform. Zur NMR-Analyse von 75 neben Cyclobutan bediente man sich des Methyl-dubletts von 75 (τ 7.47), das mit der Summe der Äthoxy-CH₃-Signale verglichen wurde (Cyclobutan τ 8.68, 75 τ 8.73). Durch Ausschneiden und Wägen der gedehnten Peaks ermittelte man ein Verhältnis Tetrahydropyridin/Cyclobutan von 4:96.

Isolierung von 75 im Versuch mit thermodynamischem Reaktionsabschluß: Die Reaktion von 850 mg (4.25 mmol) 63 in 15 ml Acetonitril nahm drei Wochen bei Raumtemp. in Anspruch; die Lösung war tief dunkelgrün gefärbt. Der Eindampfrückstand erstarrte im Hochvakuum zu einem olivgrünen Festkörper vom Schmp. 100-103°C. Das NMR-Spektrum zeigte zwar kaum Verunreinigungen an; zur restlosen Entfernung der Grünfärbung war es jedoch notwendig, dreimal aus Methylenchlorid/Cyclohexan umzukristallisieren. Rohausb. 1020 mg (4.23 mmol, 99%), Reinausb. 510 mg (2.11 mmol, 50%); farblose Spieße vom Schmp. 106-107°C.

IR (KBr): 2247 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1677 ($\text{C}=\text{N}$), 1168 und 1125 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$).

^1H -NMR (CDCl_3): $\tau = 8.73$ (t, $J = 7.0$ Hz, Äthoxy- CH_3), 7.68 und 7.17 (AB-Teil eines ABX-Systems, ausgewertet nach der Methode der effektiven Larmorfrequenzen 71 , $J_{5,5} = 14.8$ Hz, $J_{5,6} = 4.9$ und 8.8 Hz, 5- H_2), 7.47 (d, $J = 1.9$ Hz, 2- CH_3), 5.7-6.3 (m, OCH_2), 4.7-5.1 (m, 6-H).

(RS 151) 4.549 mg Subst., 9.981 mg CO_2 , 1.860 mg H_2O ;
1.916 mg Subst., 0.510 ccm N_2 bei 26°C und 722 Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}$ (241.3)	Ber.	C 59.74	H 4.60	N 29.03
	Gef.	C 59.88	H 4.58	N 28.87

6-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-2-phenyl-3,4,5,6-tetrahydro-
pyridin (76)

1.00 g (5.00 mmol) 63 wurden in 14 ml Benzonitril unter Stickstoff 3 d auf 60°C erwärmt. Die Reinheitsanforderungen an die Ausgangsmaterialien sind bei diesem Versuch besonders hoch; im vorausgehenden Versuch wurde kein Tetrahydropyridin-Derivat erhalten, als man Komponenten geringerer Reinheit verwendete. Das Cyclobutan 63 zersetzte sich, offenbar unter Autokatalyse.

Aus der dunkel gefärbten Lösung destillierte man das Benzonitril im Hochvak. ab und nahm den Rückstand in Methylenchlorid auf. Die filtrierte Lösung wurde mit Cyclohexan versetzt und im Kühlschrank bei 5°C aufbewahrt. Sehr langsam bildeten sich große, nahezu farblose Prismen, die nach 17 d abgesaugt wurden: 600 mg (1.98 mmol, 40%), Rohschmp. $80-84^\circ\text{C}$. Nach Umlösen aus Methylenchlorid/Cyclohexan farblose Prismen; allotrope Formen mit Schmp. 82°C und $99-101^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 2242 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1648 ($\text{C}=\text{N}$), 1112 und 1048 ($\text{C}-\text{O}$), 763 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

^1H -NMR s. Abb. 14.

(Se 5) 4.706 mg Subst., 11.780 mg CO_2 , 1.880 mg H_2O ;
2.373 mg Subst., 0.488 ccm N_2 bei 24°C und 715 Torr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$ (303.3) Ber. C 67.31 H 4.32 N 23.09

Gef. C 67.46 H 4.41 N 23.21

6-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-1-methyl-2-phenyl-piperidin (77)

680 mg (3.40 mmol) 63 reagierten 3 d bei Raumtemp. in 8 ml N-Benzyliden-methylamin. Nach weitgehendem Abdestillieren der Schiffschen Base im Hochvak. resultierte ein dunkler, klebriger Rückstand, der in Methylenchlorid gelöst wurde. Zusatz von Petroläther (tiefsiedend) führte zur Kristallisation von 680 mg (2.31 mmol, 63%) 77 mit Rohschmp. $135-140^\circ\text{C}$. Umkristallisieren aus Petroläther, dem wenig Methylenchlorid zugesetzt wurde, führte zu blaßgelben Spießen vom Schmp. $146-147^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 2258 (schwach, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1151 und 1066 ($\text{C}-\text{O}$), 727 und 718 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

^1H -NMR s. Abb. 15.

(RS 203) 3.870 mg Subst., 9.589 mg CO_2 , 1.890 mg H_2O ;
1.565 mg Subst., 0.319 ccm N_2 bei 23°C und 713 Torr.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}$ (319.4) Ber. C 67.69 H 5.37 N 21.93

Gef. C 67.62 H 5.46 N 22.05

6-Äthoxy-1-äthyl-3,3,4,4-tetracyan-2-phenyl-piperidin (78)

620 mg (3.10 mmol) 63 ließ man in 10 ml N-Benzyliden-äthylamin

3 d bei Raumtemp. stehen. Die Aufarbeitung der dunklen Lösung erfolgte wie im vorhergehenden Versuch und erbrachte 650 mg (1.95 mmol, 63%) Material vom Rohschmp. 138-140°C. Umkristallisieren aus Petroläther unter Zusatz von wenig Methylenchlorid gab farblose Nadelchen vom Schmp. 140-141°C.

IR (KBr): 2257 (schwach, $C\equiv N$), 1056 (C-O), 715 und 698 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

1H -NMR ($CDCl_3$): τ = 9.02 (t, J = 7.3 Hz, Äthyl- CH_3), 8.68 (t, J = 6.8 Hz, Äthoxy- CH_3), 7.42 und 7.12 (AB-Teil eines ABX-Systems, ausgewertet nach der Methode der effektiven Larmorfrequenzen 71 , $J_{5,5}$ = 15.0 Hz, $J_{5,6}$ = 2.3 Hz und 2.7 Hz, 5- H_2), 7.1-7.4 (m, Äthyl- CH_2), 6.1-6.7 (m, Äthoxy- CH_2), 5.40 (X-Teil, 6-H), 5.28 (s, 2-H), 2.47 (mc, C_6H_5).

(RS 200) 4.626 mg Subst., 11.640 mg CO_2 , 2.460 mg H_2O ;

1.914 mg Subst., 0.370 ccm N_2 bei 24°C und 715 Torr.

$C_{19}H_{19}N_5O$ (333.4) Ber. C 68.45 H 5.74 N 21.01

Gef. C 68.67 H 5.95 N 20.90

R. Kinetische Messungen

1. Photometrische bzw. UV-Messung der Cycloadditionen von Polycyanäthylenen

Die im sichtbaren Bereich liegende Lichtabsorption der EDA-Komplexe des Tetra- und Tricyanäthylens mit Enoläthern und 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen gestattet es, die Konzentrationsänderung der elektronenarmen Olefine photometrisch zu verfolgen. 1,1-Dicyanäthylen ergibt mit 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen einen

Komplex im nahen UV, der eine Messung erlaubt.

Zur Messung der langsameren Reaktionen ($t_{1/2} > 2$ min) des Tetra- und Tricyanäthylens verwendete man das lichtelektrische Photometer ELKO II (Zeiss), dessen Küvettenkasten von Thermostatenwasser umspült wird; die Temperaturmessung erfolgte im Küvettenraum mit einem 0.1°C -Thermometer. Die Auswahl der Filter wurde derart getroffen, daß die Maxima der Durchlässigkeit den Absorptionsmaxima der EDA-Komplexe möglichst nahe kamen. Bei einigen Messungen in Benzol erwies es sich als günstiger anstelle des TCNE-Enoläther-Komplexes den kurzwelliger absorbierenden TCNE-Benzol-Komplex zu benützen.

Für die Kinetik der Addition von 1,1-Dicyanäthylen an 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen verwendete man das UV-Spektrophotometer PMQ II, dessen Küvettenraum für nicht allzu langsame Reaktionen ausreichend thermostatisiert werden kann.

Schnelle Cycloadditionen und die raschen Dreikomponenten-Additionen des Tetracyanäthylens in Alkoholen ($t_{1/2}$ 1 min bis 10 s) verfolgte man am UV-Spektrometer PRQ 20 C (Zeiss); dieses Gerät kann die Extinktion als Funktion der Zeit aufzeichnen. Der Papiervorschub wurde bei jeder Messung durch eine mitlaufende Stoppuhr getestet. Ein spezieller, von Thermostatenflüssigkeit durchflossener Küvettenhalter garantierte eine ausreichende Thermostatisierung über die kurzen Reaktionszeiten. Die Temperaturmessung erfolgte unmittelbar vor der Reaktion mit Hilfe eines Thermoelements in der Küvette. Die Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes war von STEINER³² am System TCNE-Anethol in verschiedenen Solventien bestätigt worden.

a. Auswertung

Für eine Reaktion 2. Ordnung gilt: 129

$$k_2 \cdot t = \frac{1}{X_0 - PC\ddot{A}_0} \ln \frac{PC\ddot{A}_0(X_0 - x)}{X_0(PC\ddot{A}_0 - x)} \quad (12)$$

X_0 = Anfangskonzentration Enoläther bzw. 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen

$PC\ddot{A}_0$ = Anfangskonzentration des Polycyanäthylens

x = Abnahme der Konzentration des Polycyanäthylens

Für $X_0 \gg 10 PC\ddot{A}_0$ (Bedingungen pseudoerster Ordnung) vereinfacht sich (12) zu:

$$k_2 \cdot t = \frac{1}{X} \ln \frac{PC\ddot{A}_0}{PC\ddot{A}_0 - x} = \frac{1}{X} k_1 \psi \cdot t \quad (13)$$

$k_1 \psi$ = Konstante pseudoerster Ordnung

$$k_2 = \frac{k_1 \psi}{X} \quad (14)$$

Für X setzte man in guter Näherung die Konzentration bei 50% Umsatz ein.

$$X = X_0 - \frac{PC\ddot{A}_0}{2} \quad (15)$$

Führt man für die Konzentration des Polycyanäthylens die streng proportionale Extinktion des EDA-Komplexes ein, so ergibt sich aus Gl. (13) die Gl. (16).

$$k_1 \psi \cdot t = \ln \frac{PC\ddot{A}_0}{PC\ddot{A}_t} = 2.303 \log \frac{E_0}{E_t} \quad (16)$$

Bei der Auftragung von $\log E_0/E_t$ gegen die Zeit t erhält man Geraden, meist bis über 80% Umsatz, aus deren Steigung man gemäß Gl. (16) $k_1\psi$ in s^{-1} berechnen kann. Aus (14) ergibt sich k_2 in $l/mol\ s$.

Bisweilen kam es vor, daß die Extinktion nicht bis auf den Wert 0 abnahm, was auf beginnende Zersetzung eines Addukts, auf geringfügige, zu gefärbten Produkten führende Nebenreaktionen oder, im Fall des Tricyanäthylens, auf dessen eigene schwache Gelbfärbung zurückzuführen war. In diesen Fällen subtrahierte man die Endextinktion, welche gegebenenfalls geringfügig korrigiert wurde, vom E_0 -Wert und allen E_t -Werten.

b. Beispiele kinetischer Messungen

Meßkolben, Küvetten und Spritzen wurden vor Gebrauch sorgfältig gereinigt und getrocknet. Insbesondere bei Versuchen mit Tricyanäthylen wurde auf hohe Reinheit von Geräten und Reagentien große Sorgfalt verwendet, um zu Verfärbungen führende Nebenreaktionen zu vermeiden.

Tricyanäthylen + 1-Methoxy-isobuten in Benzol bei 25°C

477.77 mg 1-Methoxy-isobuten wurden in ein 5 ml-Meßkölbchen eingewogen; anschließend füllte man mit Benzol bis zur Marke auf ($X_0 = 1.109\ mol/l$). Zur Thermostatisierung hängte man das Kölbchen 15 min in einen auf Meßtemp. eingestellten Wasserthermostaten ein. In der Zwischenzeit wog man unter Stickstoffdusche 13.4 mg Tricyanäthylen in ein 3 ml-Meßkölbchen ein, löste dann in der benzolischen Enoläther-Lösung ($TricNE_0 = 43.33\ mmol/l$) und befüllte die 0.5 cm Meßküvette, welche vorher im thermo-

statisierten Photometer auf 25°C gebracht worden war. Nach Einsetzen der Meßküvette in das Gerät ließ man noch einige min zur besseren Thermostatisierung verstreichen und begann dann mit der Messung. Meßergebnisse und Auswertung mit dem experimentellen Endwert von 0.015 sind in der Tab. 28 wiedergegeben.

Tab. 28. Reaktion von Tricyanäthylen mit 1-Methoxy-isobuten in Benzol bei 25°C

t (min)	E_t	$E_t - E_\infty$	$\frac{E_0 - E_\infty}{E_t - E_\infty}$	$\log \frac{E_0 - E_\infty}{E_t - E_\infty}$
0	0.770	0.755		
50	0.713	0.698	1.082	0.034
110	0.655	0.640	1.180	0.072
170	0.598	0.583	1.295	0.112
230	0.546	0.531	1.422	0.153
290	0.496	0.481	1.570	0.196
380	0.432	0.417	1.811	0.258
470	0.379	0.364	2.074	0.317
560	0.333	0.318	2.374	0.376
650	0.291	0.276	2.736	0.437
710	0.268	0.253	2.984	0.475

$$X_0 = 1.109 \text{ mol/l}$$

$$\text{TricNE}_0 = 43.33 \text{ mmol/l}$$

$$X = 1.087 \text{ mol/l}$$

$$\text{Lichtweg } 0.5 \text{ cm; Filter S 45}$$

$$k_1 \psi = 2.579 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ (Abb. 22)}$$

$$k_2 = 2.37 \cdot 10^{-5} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$$

In Abb. 22 ist neben der Reaktion des Tricyanäthylens mit 1-Methoxy-isobuten noch die analoge Umsetzung des Tetracyanäthylens aufgetragen. Man erhält einen Eindruck von der hohen analytischen Genauigkeit der photometrischen Messung.

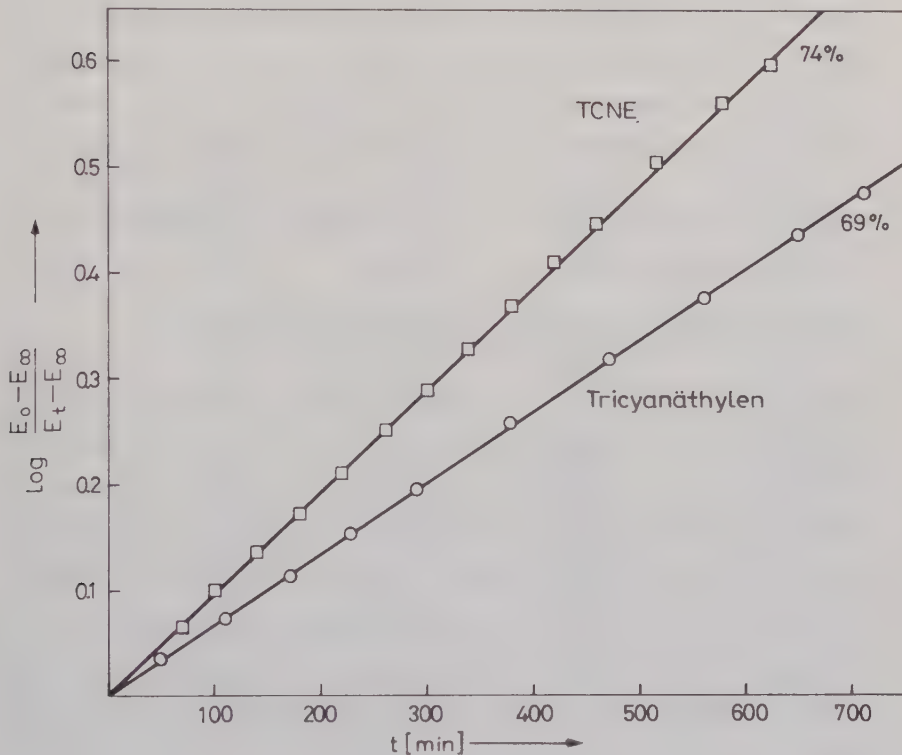


Abb. 22. Kinetik der Umsetzung von 1-Methoxy-isobuten mit Tetra- und Tricyanäthylen in Benzol bei 25°C

Bei schnelleren Reaktionen des Tetracyanäthylens verkürzte man obiges Verfahren um einen Schritt. Das Polycyanäthylen wurde direkt in die Meßküvette eingewogen und diese nach ausreichender Thermostatisierung mit einer definierten Menge der ebenfalls

thermostatisierten Meßlösung gefüllt. Der Fehler durch Volumenänderung wurde vernachlässigt, da die TCNE-Konzentration in allen Fällen sehr gering blieb (5-15 mmol/l).

Für einige sehr langsame Reaktionen in Di-n-butyläther (Meßzeit bis 4 Wochen) reichte die Thermostatisierung des ELKO II nicht aus. Man nahm die Küvette deshalb nach jeder Messung aus dem Gerät und brachte sie in ein Becherglas, das tief in das 25°C-Thermostaten-Wasser tauchte und dicht verschlossen wurde.

Bei allen Reaktionen mit $t_{1/2} < 2$ min ging man analog dem folgenden Beispiel vor.

TCNE + Äthyl-cis-propenyläther in Äthanol bei 25°C

53.80 mg TCNE wurden im 25 ml-Meßkülbchen in Äthanol gelöst; genau 17.0 ml der Lösung brachte man in die 5 cm-Meßküvette. Nachdem diese im thermostatisierbaren Küvettenhalter auf die Meßtemp. gebracht worden war (Temperaturmessung mit Thermoelement in der Küvette) injizierte man mit der AGLA-Präzisionspritze genau 0.50 ml des ebenfalls thermostatisierten Enoläthers. Man schüttelte um, setzte die Küvette rasch in den Meßraum des PRQ 20 C und ließ die Extinktions-Zeit-Kurve aufzeichnen.

Die Dosierung mit der AGLA-Spritze erwies sich als sehr genau. Die vorherige achtmalige Wägung der eingespritzten Menge ergab einen Mittelwert von 382.5 mg, wobei die Werte nur innerhalb 1% schwankten.

Die im Anschluß an Tab. 29 angegebenen Konzentrationen wurden unter Annahme eines Lösungsvolumens von 17.5 ml (17.0 ml

äthanolische TCNE-Lösung + 0.5 ml Enoläther) berechnet. Der Volumeneffekt bei der Mischung blieb unberücksichtigt.

Tab. 29. Äthyl-cis-propenyläther + TCNE in Äthanol bei 25°C

t (s)	E_t	$E_t - E_\infty$	$\frac{E_0 - E_\infty}{E_t - E_\infty}$	$\log \frac{E_0 - E_\infty}{E_t - E_\infty}$
0	0.850	0.754		
2.5	0.765	0.669	1.127	0.052
5.0	0.692	0.594	1.269	0.103
7.5	0.620	0.524	1.439	0.158
10.0	0.550	0.454	1.661	0.220
12.5	0.500	0.404	1.866	0.271
15.0	0.455	0.359	2.100	0.322
17.5	0.412	0.316	2.386	0.378
20.0	0.375	0.279	2.703	0.432
22.5	0.345	0.249	3.028	0.481
25.0	0.315	0.219	3.443	0.537
27.5	0.292	0.196	3.847	0.585
30.0	0.265	0.169	4.462	0.650

$$X = 253.8 \text{ mmol/l}$$

$$TCNE_0 = 16.32 \text{ mmol/l}$$

$$X_0 = 245.6 \text{ mmol/l}$$

$$\text{Lichtweg } 5 \text{ cm; Meß-}\lambda \text{ } 472 \text{ nm}$$

$$E_\infty = 0.096$$

$$k_1 \psi = 4.951 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (Abb. 23)}$$

$$k_2 = 2.02 \cdot 10^{-1} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$$

TCNE + Äthyl-trans-propenyläther in Äthanol bei 25°C

Versuchsausführung wie oben:

$$X = 254.8 \text{ mmol/l}$$

$$TCNE_0 = 17.20 \text{ mmol/l}$$

$$X_0 = 246.2 \text{ mmol/l}$$

$$\text{Lichtweg } 5 \text{ cm; Meß-}\lambda \text{ } 472 \text{ nm}$$

$$k_{1\psi} = 6.863 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (Abb. 23)}$$

$$k_2 = 2.79 \cdot 10^{-1} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$$

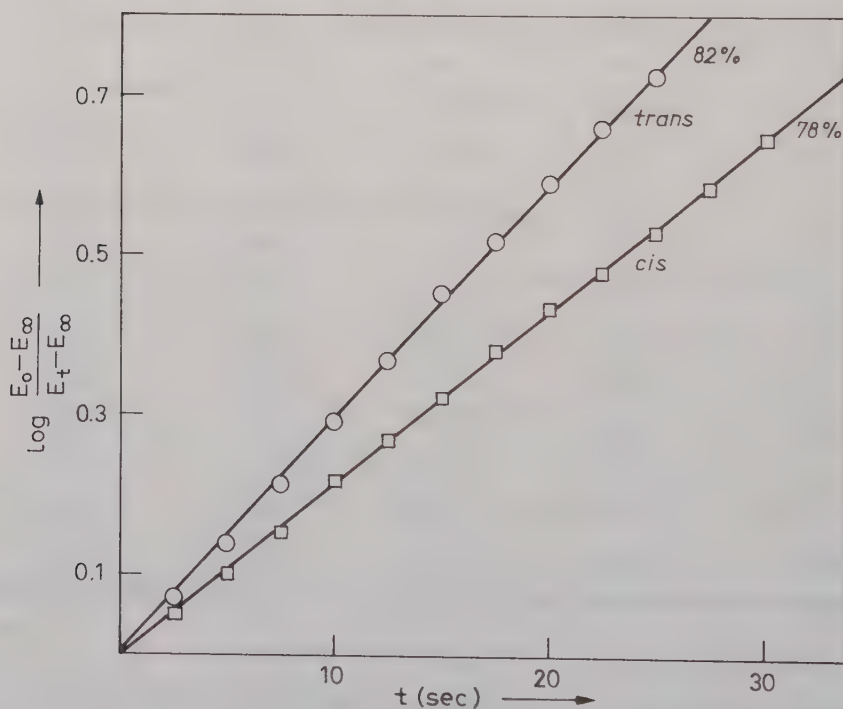


Abb. 23. Kinetik der Umsetzung von Äthyl-cis- und -trans-propenyläther mit TCNE in Äthanol bei 25°C

Bei der UV-Messung der Kinetik der Umsetzung von 1,1-Dicyanäthylen mit 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen wurde sinngemäß wie bei den weiter oben beschriebenen langsameren Reaktionen des Tetra- bzw. Tricyanäthylens verfahren. Allerdings mußten die verwendeten Glasgeräte hier besonders sorgfältig von Basenspuren, welche die sofortige Polymerisation des Cyanolefins auslösen, befreit werden. Man spülte daher mit 2 N HCl, anschließend mit dest. Wasser und trocknete bei erhöhter Temperatur. Alle Vorgänge, wie das Einwiegen der Komponenten, Befüllen der Küvetten usw. wurden unter Stickstoff ausgeführt.

2. NMR-Messung der Additionen des 1,1-Dicyanäthylens

1,1-Dicyanäthylen ergibt mit Enoläthern keinen EDA-Komplex, der bei genügend langen Wellen absorbiert, eine Messung in Benzol zu gestatten. Man mußte daher auf eine NMR-Methode ausweichen. Die häufig praktizierte Messung in einem NMR-Rohr war aus verschiedenen Gründen (zu geringes Volumen des Rohrs, störende Bandenüberlappungen usw.) nicht möglich. Daher kam ein Probenzieh-Verfahren, wie im folgenden Beispiel beschrieben, zur Anwendung.

a. 1,1-Dicyanäthylen + 1-Methoxy-isobuten in Benzol bei 25°C

401.61 mg (5.144 mmol) 1,1-Dicyanäthylen wurden unter Stickstoffdusche in einen 50 ml-Meßkolben eingewogen; anschließend füllte man sofort mit absol. Benzol auf, da die Gefahr der Polymerisation im Solvens verringert ist. In einem zweiten Meßkolben bereitete man sich eine Lösung, die 4.1676 g (48.38 mmol) 1-Methoxy-isobuten in 50 ml enthält. Beide Lösungen wurden nach Thermostatisierung in einem 250 ml-Rundkolben mit

seitlichem Gaseinleitungsrohr, der sich im 25°C-Thermostaten befand, unter Stickstoff vereinigt. Auf die größere Genauigkeit bei der Vereinigung pipettierter Mengen verzichtete man wegen der damit vergrößerten Gefahr der Polymerisation des 1,1-Dicyan-äthylens.

Im Abstand von 12 bis 20 min (die Zeitintervalle wurden mit Fortgang der Reaktion erhöht) zog man Proben von zunächst 10.0 ml, später (ab Punkt 8) 5.0 ml. Die Möglichkeit zur Verringerung des Probenvolumens bei fortgeschrittener Reaktion ergab sich aus dem Vergleich des Produktes mit einem Standard bei der Auswertung der Kinetik. Zu jeder Probenentnahme wurde eine neue, sorgfältig gereinigte und getrocknete Pipette verwendet; der Reaktionskolben wurde nur kurz geöffnet und mit Stickstoff be-spült. Die entnommenen Proben wurden im Wasserstrahlvak. bei einer Badtemp. von 20°C zur Trockene gebracht, was jeweils ca 5 min in Anspruch nahm. Ein schnelleres Abdestillieren im Öl-pumpenvak. war nicht möglich, da sich Benzol zu verfestigen be-gann und Verluste durch heftiges Spritzen auftraten. Blindproben (Reaktionszeit 0) hatten aber gezeigt, daß auch im Wasser-strahlvak., bedingt durch die Abkühlung und die Konzentrations-abnahme des Enoläthers während des Eindampfvorganges (Sdp. Enol-äther 71°C; Benzol 80°C), ein relativ gutes Abstoppen der Reak-tion erreicht wurde; im NMR war das entstandene Cycloaddukt eben nachweisbar (ca 1%). Außerdem trug eine gute Standardi-sierung aller Handgriffe zur Verringerung der Fehler bei.

Nicht umgesetztes 1,1-Dicyanäthylen wurde beim Abdampfvorgang zum Teil mit abdestilliert, zum Teil polymerisierte es; Ab-stopppversuche, welche darauf abzielten, das Cyanäthylen rasch

zu zerstören, waren nicht erfolgreich.

Alle Proben wurden bis zur NMR-Messung bei -78°C aufbewahrt. Das NMR-Lösungsmittel Benzol und der Standard Toluol wurden in einem Arbeitsgang zugesetzt, indem man mit der AGLA-Spritze ein Gemisch injizierte. Dieses war vorher aus 777.71 mg Toluol und 20.9527 g Benzol bereitet worden. Zu jeder Probe wurden 535.48 mg (Mittelwert aus 5 Wägungen) gegeben, entsprechend 19.16 mg 0.2080 mmol) Toluol.

Auswertung: Die NMR-Analyse gründete sich auf die Methylpeaks des Standards Toluol ($\tau = 7.87$) und des gebildeten Cyclobutan-Derivats ($\tau = 9.00$ und 9.40). Ausgewertet wurden die Peakhöhen und die Maschinenintegrale; die Ergebnisse waren praktisch identisch.

Aus Gl. (16) folgt mit $\text{PCA}_0 = C_{\infty}$ und $\text{PCA}_t = C_{\infty} - C_t$

C_{∞} ; C_t = gebildetes Cyclobutan zur Zeit ∞ bzw. t .

$$k_{1\psi} t = 2.303 \log \frac{C_{\infty}}{C_{\infty} - C_t} \quad (17)$$

Unter Bezug auf den Standard konnten direkt die ermittelten Höhen- oder Flächenverhältnisse der NMR-Signale, bezeichnet als $F(C_{\infty})/F(S)$ und $F(C_t)/F(S)$ eingesetzt werden. Damit ergibt sich die zur Auswertung benutzte Gleichung in der Form:

$$k_{1\psi} t = 2.303 \log \frac{F(C_{\infty})/F(S)}{F(C_{\infty})/F(S) - F(C_t)/F(S)} \quad (18)$$

Die Berechnung von k_2 erfolgte nach Gl. (14).

Zur Ausbeutebestimmung benutzte man die Formel:

$$\% \text{ Ausb.} = \frac{F(C_{\infty}) \text{ (mmol Standard)}}{F(S) \text{ (mmol Dicyanäthylen)}} \cdot 100 \quad (19)$$

Tab. 30 gibt die bezüglich der Probenvolumina bereinigten Verhältnisse der Peakhöhen sowie die Auswertung gemäß Gl. (18).

Tab. 30. NMR-Kinetik 1,1-Dicyanäthylen + 1-Methoxy-isobuten
in Benzol bei 25°C

t (min)	$F(C_t)/F(S)$	$\frac{F(C_\infty)/F(S)}{F(C_\infty)/F(S) - F(C_t)/F(S)} = X$	log X
12	0.260	1.123	0.050
24	0.430	1.221	0.087
36	0.604	1.341	0.127
48	0.719	1.434	0.157
63	0.910	1.621	0.210
78	1.110	1.877	0.273
93	1.251	2.112	0.325
108	1.231	2.075	0.317
128	1.544	2.856	0.456
148	1.593	3.034	0.482

$$F(C_\infty)/F(S) = 2.376$$

$$X = 483.88 \text{ mmol/l} \quad 1,1\text{-Dicyanäthylen } 51.44 \text{ mmol/l}$$

$$X_0 = 458.16 \text{ mmol/l}$$

$$k_{1\psi} = 1.33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ (Abb. 24)}$$

$$k_2 = 2.91 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$$

Ausb. gemäß Gl. (19) 96%

Naturgemäß ist die Genauigkeit der NMR-Analyse geringer als beim photometrischen oder UV-Meßverfahren; die Streuung der Punkte in Abb. 24 ist daher größer. Auch ist die Gefahr von

"Ausreißern" (Punkt 8 in Abb. 24) aufgrund vermehrter Fehlerquellen eher gegeben.

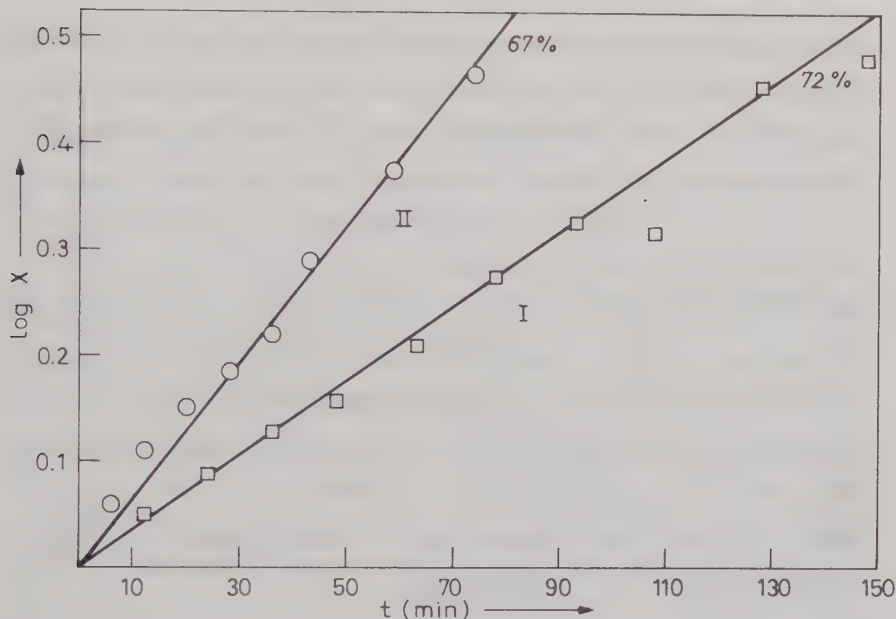


Abb. 24. Kinetik der Umsetzung von 1,1-Dicyanäthylen mit 1-Methoxy-isobuten (I) und 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen (II) in Benzol bei 25°C (zur Def. von X s. Tab. 30, 31)

b. 1,1-Dicyanäthylen + 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen in Benzol bei 25°C

Obiges Abstoppverfahren ließ sich wegen des hohen Siedepunktes des Diens nicht anwenden. Tetramethoxyäthylen reagiert praktisch quantitativ (99% Ausb.) und sehr rasch mit 1,1-Dicyanäthylen;

es konnte als Abstoppreagens dienen, um das nicht umgesetzte Polycyanolefin augenblicklich der Reaktion mit 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen zu entziehen.

Versuchsausführung: 4.0224 g (164.57 mmol/l) 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen wurden mit Benzol auf 200 ml aufgefüllt. Nach Thermostatisierung goß man die Lösung in einen 250 ml-Rundkolben mit seitlichem Gaseinleitungsrohr, in dem sich 270.0 mg (17.29 mmol/l) 1,1-Dicyanäthylen befanden (Volumenfehler vernachlässigt). Im Abstand von 6-15 min zog man Proben von 10, später 20 ml, und ließ diese zu jeweils 0.15 ml Tetramethoxyäthylen (mindestens 5 Äquivalente) einfließen, welches sich in einem mit Stickstoff gespülten Kolben befand. Die Durchmischung erfolgte bereits während des Auslaufens der Vollpipette mittels Magnetrührer. Die einzelnen Proben wurden im Wasserstrahlvak. und Hochvak. zur Trockene gebracht und bis zur Messung bei -25°C aufbewahrt.

Das NMR-Lösungsmittel Deuteriochloroform und der Standard Toluol wurden wie oben in einem Arbeitsgang mit der AGLA-Spritze zugegeben, indem man jeweils 0.5 ml eines Gemisches aus 270.3 mg Toluol und 15.102 g CDCl_3 injizierte. Zur NMR-Analyse verglich man die Peakflächen (gedehnte Peaks ausgeschnitten und gewogen) des Aromatensignals von Toluol mit den Flächen der Methoxypeaks (τ 6.44 und 6.66) des aus 1,1-Dicyanäthylen und Tetramethoxyäthylen gebildeten Addukts. Dieses Verfahren erlaubte die direkte Bestimmung der zu definierten Zeiten vorhandenen Restmenge an 1,1-Dicyanäthylen.

Gl. (16) wurde hier in der Form verwendet:

$$k_1 \cdot t = 2.303 \log \frac{F(TA)_0/F(S)}{F(TA)_t/F(S)} \quad (20)$$

wobei $F(TA)_0/F(S)$ bzw. $F(TA)_t/F(S)$ die bezüglich der unterschiedlichen Protonenzahlen (Toluol 5; Addukt 6, da zwei OCH_3 -Gruppen ein Signal ergeben) korrigierten Flächenverhältnisse der Methoxy-peaks des Tetramethoxyäthylen-Addukts (TA) und des Standardsignals zur Zeit 0 bzw. t bedeuten.

Tab. 31. NMR-Kinetik 1,1-Dicyanäthylen + 3-Äthyliden-1-methylcyclohexen in Benzol bei 25°C

t (min)	$F(TA)_t/F(S)$	$\frac{F(TA)_0/F(S)}{F(TA)_t/F(S)} = X$	log X
0	1.668		
6	1.446	1.153	0.062
12	1.291	1.292	0.111
20	1.178	1.416	0.151
28	1.089	1.532	0.185
36	1.002	1.665	0.221
44	0.853	1.955	0.291
59	0.703	2.373	0.375
74	0.572	2.916	0.465

$$X_0 = 155.92 \text{ mmol/l}$$

$$k_{1\psi} = 2.29 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ (Abb. 24)}$$

$$k_2 = 1.47 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$$

Die am gleichen System gemessene UV-Kinetik wich von der NMR-Kinetik um 13% ab, was angesichts der Unterschiedlichkeit der Konzentrationen und Methoden noch tolerierbar ist.

3. NMR-Messung der Cyclobutan-Alkoholyse

Die nicht allzu schnellen Reaktionen wurden mit einem Probenzieh-Verfahren verfolgt, während man die raschen Alkoholysen von 1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan (63) und *r*-1-Äthoxy-*c*-2-methyl-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan (68) mit einer Einzelproben-technik bewältigte.

a. Beispiel einer kinetischen Messung im Probenzieh-Verfahren

Methanolyse von 1-Äthoxy-2,2-dimethyl-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan bei 0°C: 3.250 g des fein pulverisierten Cycloaddukts wurden in einen 100 ml-Meßkolben eingewogen und mit kaltem Methanol (0°C) aufgefüllt (142.8 mmol/l). Kurzes Schütteln brachte das gesamte Material in Lösung. Man goß in einen 100 ml-Rundkolben mit seitlichem Gaseinleitungsrohr, der sich im 0°C-Bad befand, um. Im Abstand von 2-3 d zog man unter N₂-Spülung Proben von je 10.0 ml; in gleichen Abständen wurde die Eisfüllung des Kältebades (6 l-Dewargefäß) erneuert. Die Proben wurden im Ölpumpenvak. mit Hilfe der früher beschriebenen weitlumigen Apparatur aus einem 0°C-Wasserbad in 2-3 min zur Trockene gebracht. Zugabe von Kochsalz und Rühren verhindert, daß sich der Abdampfkolben im 0°C-Bad mit einem den Wärmeübergang hemmenden Eismantel überzieht.

Alle Proben wurden bis zur gemeinsamen Messung bei -25°C aufbewahrt. Als NMR-Lösungsmittel verwendete man bei allen Messungen

der Ringöffnungs-Kinetik Acetonitril, da in 0.5-0.6 ml ohne weiteres bis zu 300 mg des Reaktionsgemisches gelöst werden konnten. Um die in Acetonitril auftretenden langsamen Reaktionen (1,4-Dipolare Cycloaddition, Epimerisierung cis,trans-isomerer Cyclobutane) auszuschalten, wurden die NMR-Spektren nach Lösen der Produktgemische jeweils unverzüglich aufgenommen.

b. Auswertung

Zur Auswertung des obigen Beispiels verglich man wie auch bei allen weiteren Alkoholysen die Maschinen-Integrale der 1-H-Signale des Cyclobutans mit den Integralen der 1-H- und 4-H-Signale des entstandenen Acetals. Ein Standard war nicht erforderlich.

Die Cyclobutan-Alkoholyse kann als Reaktion 1. Ordnung betrachtet werden mit

$$k_1 \cdot t = 2.303 \log \frac{C_0}{C_0 - x} = 2.303 \log \frac{C_0}{C_t} \quad (21)$$

C_0 = Anfangskonzentration an Cyclobutan

C_t = Konzentration an Cyclobutan zur Zeit t

x = umgesetztes Cyclobutan = entstandenes Acetal

In den Fällen, in denen wie im obigen Beispiel alle Signale getrennt wiedergegeben wurden, erhielt man C_0 als Summe der Integrale von 1-H(Cyclobutan) und 1-H oder 4-H(Acetal) zur jeweiligen Zeit t .

$$C_0 = (1-H_C)_t + (1-H_A)_t \text{ bzw. } (1-H_C)_t + (4-H_A)_t \quad (22)$$

Damit wurde (21) in der Form verwendet:

$$k_1 \cdot t = 2.303 \log \frac{(1-H_C)_t + (1-H_A)_t}{(1-H_C)_t} \quad (23a)$$

$$\text{bzw. } k_1 \cdot t = 2.303 \log \frac{(1-H_C)_t + (4-H_A)_t}{(1-H_C)_t} \quad (23b)$$

In einigen Fällen überlagerte sich 1-H(Cyclobutan) und 1-H(Acetal) (vgl. Abb. 11). Für C_0 wurde dann das Gesamtintegral von 1-H(Cyclobutan) und 1-H(Acetal) eingesetzt:

$$C_0 = \{(1-H_C) + (1-H_A)\}_t$$

Für x in Gl. (21) wurde das Integral des freiliegenden 4-H(Acetal) eingesetzt. Damit erhielt man die zur Auswertung benützte Gleichung:

$$k_1 t = 2.303 \log \frac{\{(1-H_C) + (1-H_A)\}_t}{\{(1-H_C) + (1-H_A)\}_t - (4-H_A)_t} \quad (24)$$

Tab. 32. Methanolyse von 1-Äthoxy-2,2-dimethyl-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan bei 0°C

t (d)	$\frac{(1-H_C)_t + (1-H_A)_t}{(1-H_C)_t}$	$\log \frac{(1-H_C)_t + (1-H_A)_t}{(1-H_C)_t}$
2	1.124	0.051
4	1.306	0.116
9	1.893	0.277
12	2.328	0.367
15	2.867	0.457
18	3.558	0.551
21	4.483	0.652
23	5.208	0.717

$$k_1 = 8.17 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \text{ (Abb. 25/III)}$$

In Abb. 25 sind neben dem ausgeführten Beispiel noch zwei weitere Alkoholyse-Reaktionen aufgetragen. Man erkennt, daß infolge hoher Konzentration bei der NMR-Messung eine recht gute analytische Qualität erreicht wird.

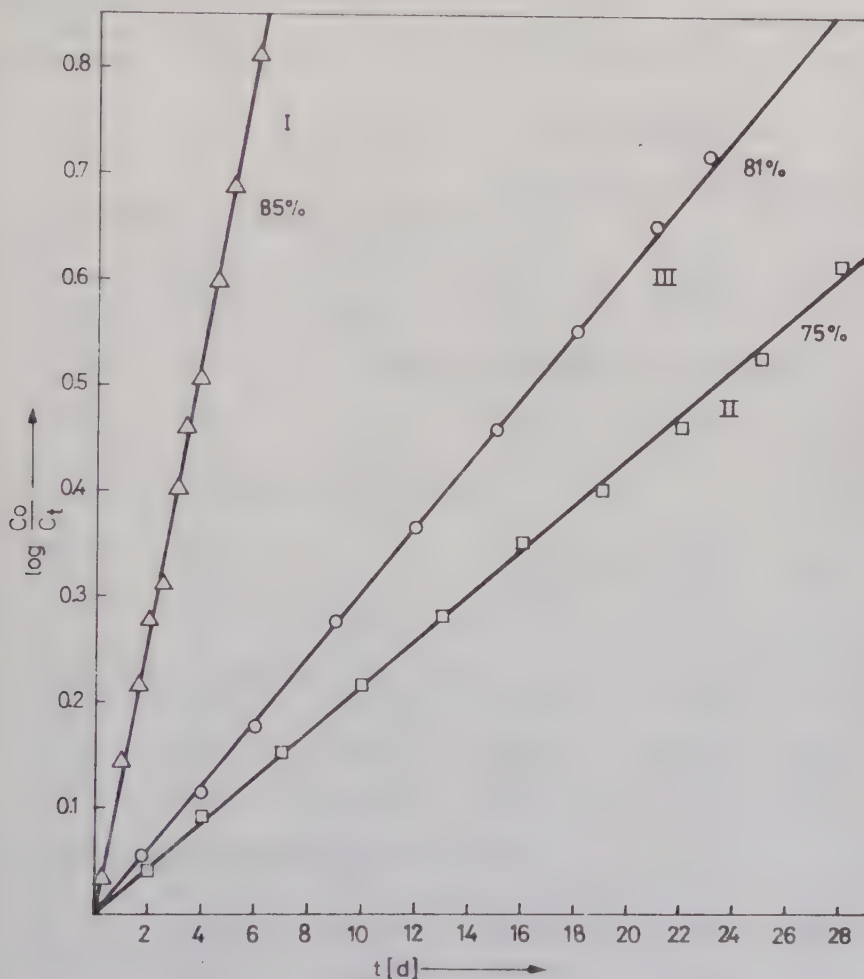


Abb. 25. Alkoholyse von Cyclobutanen bei 0°C: (I) Methanolysis von 69 (S. 96); (II) Äthanolysis von 61 (S. 93); (III) s. oben

4. Ergebnisse

a. UV- und photometrische Kinetik bei 25°C

TCNE ₀ mmol/l	X ₀ mol/l	Filter bzw. Meß-λ (nm) (Lichtweg cm)	k ₁ · 10 ³ s ⁻¹	k ₂ · 10 ³ l/mol · s	% Abweichung bei Doppel- messung
-----------------------------	-------------------------	--	---	---	--

TCNE-Additionen

1-Methoxy-isobuten in Benzol

17.18	0.9126	S 55	(0.1)	0.03756	0.0415	10
12.65	1.559	S 55	(0.1)	0.05864	0.0378	

3,4-Dihydro-2H-pyran in Acetonitril

4.419	0.4430	460	(5)	3.339	7.57	10
4.835	0.4430	460	(5)	3.036	6.89	
11.53	2.193	460	(1)	11.90	5.43	1
8.561	2.193	460	(1)	11.82	5.40	
6.610	6.086	460	(1)	7.749	1.27	10
9.810	6.086	460	(1)	8.521	1.40	
13.71	8.815	S 47	(0.5)	3.205	0.364	5
12.02	8.815	S 47	(0.5)	3.359	0.381	
6.136	10.11	S 47	(0.5)	1.165	0.115	3
16.43	10.52	S 47	(0.1)	0.5968	0.0568	
12.88	10.52	S 47	(0.1)	0.6117	0.0582	3
11.32	10.96	S 47	(0.1)	0.1974	0.0180	
8.431	10.96	S 47	(0.1)	0.2036	0.0186	

TCNE ₀ mmol/l	X ₀ mol/l	Filter bzw. Meß-λ (nm) (Lichtweg cm)	k ₁ · 10 ³ s ⁻¹	k ₂ · 10 ³ l/mol · s	% Abweichung bei Doppel- messung
-----------------------------	-------------------------	--	---	---	--

3,4-Dihydro-2H-pyran in Dioxan

5.322	0.5572	S 53 (1)	0.008530	0.0159	
9.540	4.634	S 53 (0.1)	0.07453	0.0161	
7.972	7.684	S 53 (0.1)	0.1343	0.0175	

3,4-Dihydro-2H-pyran in Di-n-butyläther

3.349	0.5491	S 47 (5)	0.001118	0.00205	
6.808	2.174	S 47 (1)	0.007836	0.00361	
3.156	4.393	S 47 (0.5)	0.02450	0.00558	
6.901	7.647	S 53 (0.5)	0.1265	0.0166	

3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen in Benzol

6.938	0.08692	S 42 (0.5)	1.182	14.22	
8.113	0.08692	S 42 (0.5)	1.199	14.47	2

Äthyl-cis-propenyläther in Äthanol

16.32	0.2538	472 (5)	49.51	202	
16.08	0.2538	472 (5)	52.00	212	5

Äthyl-trans-propenyläther in Äthanol

17.20	0.2548	472 (5)	68.63	279	
17.45	0.2548	472 (5)	70.12	285	2

$PC\ddot{A}_O$ mmol/l	X_O mol/l	Filter bzw. Meß- λ (nm) (Lichtweg cm)	$k_1 \cdot 10^3$ s^{-1}	$k_2 \cdot 10^3$ $l/mol \cdot s$	% Abweichung bei Doppel- messung
--------------------------	----------------	---	------------------------------	-------------------------------------	--

Tricyanäthylen-Additionen

1-Methoxy-isobuten in Benzol

42.50	1.109	S 45 (0.5)	0.02579	0.0237	2
60.09	1.372	S 45 (0.5)	0.03247	0.0242	

3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen in Benzol

8.084	0.1745	S 42 (5)	0.8996	5.28	11
8.084	0.1714	S 42 (5)	0.9787	5.85	

1,1-Dicyanäthylen-Additionen

3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen in Benzol

29.05	0.1872	340 (1)	0.2917	1.69	
-------	--------	---------	--------	------	--

3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen in Methylenchlorid

37.80	0.2635	340 (1)	1.943	7.94	5
37.80	0.2635	340 (1)	2.039	8.34	

b. NMR-Kinetik

1,1-Dicyanäthylen-Additionen bei 25°C

$PC\dot{A}_O$	X_O	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	% Abweichung bei Doppel- messung
mmol/l	mol/l	s^{-1}	l/mol·s	

1-Methoxy-isobuten in Benzol

57.91	0.5246	0.169	0.341	15
51.44	0.4839	0.133	0.291	

3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen in Benzol

17.29	0.1646	0.229	1.47
-------	--------	-------	------

Cyclobutan-Alkoholyse

Temperatur	Alkohol	Cyclobutan	$k_1 \cdot 10^5$
°C		mol/l	s^{-1}

r-1-Äthoxy-t-2-methyl-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan (69)

25	Methanol	0.1540	6.63
0	Methanol	0.1540	0.358
25	Äthanol	0.1540	3.21

r-1-Äthoxy-c-2-methyl-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan (68)

0	Methanol	0.1540	12.2
0	Methanol	0.1540	11.7
25	Äthanol	ca 0.065	108

Temperatur °C	Alkohol	Cyclobutan mol/l	$k_1 \cdot 10^5$
<u>r-1-Methoxy-t-2-methyl-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan (61)</u>			
0	Äthanol	0.04018	0.0574
<u>r-1-Methoxy-c-2-methyl-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan (62)</u>			
0	Äthanol	0.01998	1.20
<u>1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-cyclobutan (63)</u>			
0	Methanol	ca 0.042	10.6
<u>1-Äthoxy-3,3,4,4-tetracyan-2,2-dimethyl-cyclobutan</u>			
0	Methanol	0.1428	0.0817

ZUSAMMENFASSUNG

1. 1,1-Dicyanäthylen reagiert mit Enoläthern bei Raumtemp. rasch und regiospezifisch zu farblosen, meist flüssigen 2+2-Cycloaddukten. EDA-Komplexe zwischen den Reaktanten sind nicht beobachtbar.
2. Tricyanäthylen ergibt mit Enoläthern in hohen Ausbeuten Cyclobutan-Derivate; die Absorptionsmaxima der zugehörigen EDA-Komplexe sind gegenüber denen der entsprechenden TCNE-Komplexe um ca 100 nm hypsochrom verschoben. Die regiospezifisch gebildeten Cyclobutane treten als cis,trans-Isomere auf, die durch Dickschichtchromatographie getrennt werden konnten. Mit Anethol wird im Solvens Acetonitril überwiegend das Cyclobutan-Derivat, in Essigester dagegen ein 1:2-Addukt erhalten, dessen Bildung über eine zweimalige Diels-Alder-Reaktion, erstere unter Einbeziehung des aromatischen Systems, erklärt werden kann.
3. Die Geschwindigkeitskonstante der Polycyanäthylene bei der Addition an 1-Methoxy-isobuten in Benzol fällt vom 1,1-Dicyanäthylen über Tricyanäthylen zum TCNE um einen Faktor von 13, im Gegensatz zur Reaktivität in der Diels-Alder-Reaktion, wo TCNE um 3 bis 5 Zehnerpotenzen schneller reagiert als 1,1-Dicyanäthylen. Störungstheoretisch läßt sich die Reaktivitätsabstufung der Diels-Alder-Reaktion erklären, nicht dagegen die Reaktivitätsfolge in der 2+2-Cycloaddition, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt einen spät liegenden Übergangszustand aufweist.

4. 1,1-Dicyanäthylen vereinigt sich, abweichend von TCNE, mit 3-Äthyliden-1-methyl-cyclohexen in einer En-Reaktion; 1:1- und 2:1-Addukt entstehen in konzentrationsabhängigen Verhältnissen und wurden getrennt. Die Kinetik der Reaktion des trans-fixierten 1,3-Diens mit Di-, Tri- und Tetracyanäthylen zeigt die gleichen geringen Geschwindigkeitsunterschiede wie die 2+2-Cycloaddition.
5. Die Stereospezifität der Reaktion von Fumar- und Maleindinitril mit Tetramethoxyäthylen ist größer als 98%.
6. Die Stereochemie der Addition von Äthyl-trans-propenyläther in Acetonitril zeigt zwischen -10 und +40°C keinen nennenswerten Temperatureinfluß; erst in der Nähe des Gefrierpunktes des Lösungsmittels (-46°C) steigt die Stereospezifität an.
7. Die Reaktion von TCNE mit Enoläthern in Alkoholen führt bei thermodynamischer Reaktionssteuerung quantitativ zu acetalischen 1:1:1-Addukten; die Struktur wird durch spektroskopische und chemische Befunde geklärt.
8. Kinetischer Reaktionsabschluß ergibt bei obiger Reaktion Cyclobutan-Derivat und 1:1:1-Addukt nebeneinander, wobei letzteres in niederen Alkoholen überwiegt. Mit cis-Enoläthern wird stets ein höherer Anteil an Acetal erhalten als mit den trans-Isomeren.
9. Die aus Polycyanäthylenen und Enoläthern gebildeten Cyclobutan-Derivate erleiden in Alkoholen langsame Ringöffnung unter Bildung der 1:1:1-Addukte; die Alkoholyse-Geschwindigkeit hängt stark von der Substitution des Cyclobutans ab und korre-

liert mit der Geschwindigkeit der säurekatalysierten Hydrolyse der entsprechenden Enoläther.

10. Durch kinetischen Vergleich der Cyclobutan-Alkoholyse mit der Dreikomponenten-Addition wird bewiesen, daß die zwitterionische Zwischenstufe der 2+2-Cycloaddition direkt abgefangen wird.
11. Die Reaktion von cis- und trans-Propenyl-alkyläthern mit TCNE in Alkoholen führt zu diastereomeren Acetalen, wenn die Alkoxyreste von Enoläther und Alkohol verschieden sind. Die Stereoselektivität ist mit 96% überraschend hoch; die Cyclobutan-Alkonolyse weist mit 98 bis 99% sogar eine noch höhere auf.
12. Die Klärung der Konfiguration an C-1 und C-2 durch Röntgenstrukturanalyse eines optisch aktiven Acetals zwingt in Verbindung mit der beobachteten hohen Stereoselektivität der Abfangreaktion zu dem Schluß, daß das Zwitterion überwiegend in einer cisoiden oder gauche-Konformation gebildet wird und weiterreagiert. Das Zwitterion wird als intramolekulares Kontakt-Ionenpaar vom Alkohol hochspezifisch "von außen" angegriffen. Erwartungsgemäß ist das Ausmaß der konformativen "Ausreißer" bei der Cyclobutan-Alkoholyse noch kleiner als bei der Dreikomponenten-Addition.
13. Versuche zum Enoläther-Austausch bei der Cyclobutan-Alkoholyse zeigen, daß das intermediäre Zwitterion in Alkohol nahezu keine Dissoziation in die olefinischen Reaktanten erleidet.

14. Die Alkoxy-tetracyancyclobutane treten in polaren Solventien mit Heteromehrfachbindung über eine winzige Gleichgewichtskonzentration an Zwitterion in 1,4-Dipolare Cycloadditionen unter Bildung sechsgliedriger Heterocyclen ein. Bei kinetisch determiniertem Reaktionsabschluß entstehen in Acetonitril 4%, in Aceton 6% des Heterocyclus neben dem Cyclobutan-Abkömmling.
15. Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der Addition von TCNE an 3,4-Dihydro-2H-pyran hängt in Abhängigkeit vom Solvens stark von der Enoläther-Konzentration ab. Die gefundenen Effekte lassen sich auf die Polaritätsänderung des Mediums zurückführen; $\log k_2$ ergibt, gegen den empirischen Solvensparameter E_T aufgetragen, eine ausgezeichnete lineare Korrelation. Eine Entscheidung über das Auftreten des EDA-Komplexes auf der Reaktionskoordinate ist m. E. aus kinetischen Experimenten nicht möglich.
16. Auf der Grundlage von Orbitalsymmetrie-Betrachtungen wird gezeigt, daß auch die zweistufige 2+2-Cycloaddition der Orbitalkontrolle unterliegt. Ein neues Konzept für den sterischen Ablauf von 2+2-Cycloaddition und Cyclobutan-Thermolyse wird entwickelt, wobei der Mischung der Elektronen-Konfigurationen $(S)^2(S)^2$ und $(S)^2(A)^2$ im Grundzustand der Tetramethylen-Zwischenstufe entscheidende Bedeutung zukommt.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Zu Begriff und Klassifizierung von Cycloadditionen: R. Huisgen, Angew.Chem. 80, 329 (1968); Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 7, 321 (1968).
2. Neben der Bezeichnung 2+2-Cycloaddition ist auch noch der Begriff 1,2-Cycloaddition gebräuchlich: J.S. Swenton und P.D. Bartlett, J.Amer.Chem.Soc. 90, 2056 (1968).
3. C. Liebermann, Chem.Ber. 22, 2240 (1889) und 23, 2516 (1890); R. Willstätter und H. Veraguth, Chem.Ber. 38, 1975 (1905); H. Staudinger und H.W. Klever, Chem.Ber. 39, 968 (1906).
4. H. Bergmann, Trans. Faraday Soc. 35, 1025 (1939).
5. Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie Bd 4/4 S. 31, G. Thieme Verlag Stuttgart 1971.
6. J.D. Roberts und C.M. Sharts, Org. Reactions 12, 1 (1962).
7. T.L. Cairns, R.A. Carboni, D.D. Coffman, V.A. Engelhardt, R.E. Heckert, E.L. Little, E.G. McGeer, B.C. McKusick und W.J. Middleton, J.Amer.Chem.Soc. 79, 2340 (1957); T.L. Cairns, R.A. Carboni, D.D. Coffman, V.A. Engelhardt, R.E. Heckert, E.L. Little, E.G. McGeer, B.C. McKusick, W.J. Middleton, R.M. Scribner, C.W. Theobald und H.E. Winkler, J.Amer.Chem.Soc. 80, 2775 (1958).
8. J. Sauer, Angew.Chem. 79, 76 (1967).
9. E. Ciganek, W.J. Linn und O.W. Webster in "The Chemistry of the Cyano Group", Edit. Z. Rappoport, Interscience Publ. New York 1970, S. 449.
10. C.A. Stewart, J.Org.Chem. 28, 3320 (1963).
11. J.K. Williams, D.W. Wiley und B.C. McKusick, J.Amer.Chem.Soc. 84, 2210 (1962); T.L. Cairns und B.C. McKusick, Angew.Chem. 73, 520 (1961).
12. R. Gompper, Angew.Chem. 81, 348 (1969).
13. H.J. Müller, Dissertation Universität München 1970.
14. C.A. Stewart, J.Amer.Chem.Soc. 84, 117 (1962).
15. J.J. Eisch und G.R. Husk, J.Org.Chem. 31, 589 (1966).

16. P.D. Bartlett, Quart.Rev. 24, 473 (1970).
17. C.L. Dickinson, D.W. Wiley und B.C. McKusick, J.Amer.Chem. Soc. 82, 6132 (1960).
18. S. Proskow, H.E. Simmons und T.L. Cairns, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2431 (1963).
19. W.J. Middleton, J.Org.Chem. 30, 1402 (1965).
20. R.W. Hoffmann, U. Bressel und H. Häuser, Chem.Ber. 104, 873 (1971).
21. R. Hoffmann und R.B. Woodward, J.Amer.Chem.Soc. 87, 2046 (1965).
22. R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
23. H. Mayr, Dissertation Universität München 1974.
24. P.D. Bartlett, C.J. Dempster, L.K. Montgomery, K.E. Schueller und G.E.H. Wallbillich, J.Amer.Chem.Soc. 91, 405 (1969); P.D. Bartlett und G.E.H. Wallbillich, J.Amer.Chem.Soc. 91, 409 (1969); P.D. Bartlett und N.A. Porter, J.Amer.Chem.Soc. 90, 5317 (1968); L.K. Montgomery, K. Schueller und P.D. Bartlett, J.Amer.Chem.Soc. 86, 622 (1964).
25. M. Jones und R.H. Levin, J.Amer.Chem.Soc. 91, 6411 (1969); I. Tabushi, R. Oda und K. Okazaki, Tetrahedron Lett. 3743 (1968); H.H. Wassermann, A.J. Solodar und L.S. Keller, Tetrahedron Lett. 5597 (1968); L. Friedman, R.J. Osiewicz und P.W. Rabideau, Tetrahedron Lett. 5735 (1968).
26. R. Hoffmann, S. Swaminathan, B.G. Odell und R. Gleiter, J.Amer.Chem.Soc. 92, 7091 (1970).
27. G.A. Segal, J.Amer.Chem.Soc. 96, 7892 (1974).
28. S.W. Benson, J.Chem.Phys. 34, 521 (1961); 46, 4920 (1967).
29. M.J.S. Dewar, S. Kirschner und H.W. Kollmar, J.Amer.Chem. Soc. 96, 5246 (1974).
30. R. Huisgen, D.S. Breslow und B.A. Davis, unveröffentlichte Versuche, Universität München 1965 und 1967, zitiert in Lit. 33.
31. R. Gompper, W. Elser und H.J. Müller, Angew.Chem. 79, 473 (1967); Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 6, 453 (1967).

32. G. Steiner, Dissertation Universität München 1972.
33. R. Huisgen, Z.Chem. 8, 290 (1968); R. Huisgen, 1,4-Dipolar Cycloaddition, a General Principle of Heterocyclic Synthesis, in "Topics in Heterocyclic Chemistry", R.N. Castle Edit., Wiley-Interscience 1969.
34. R. Huisgen, J. Sauer und R. Grashey in "The Chemistry of Alkenes", Edit. S. Patai S. 787, Interscience Publ. 1964.
35. F. Hofmann und R. Gleiter, Tetrahedron Lett. 159 (1975).
36. R. Gompper und W. Elser, Angew.Chem. 79, 382 (1967), Angew. Chem. Int.Ed.Engl. 6, 366 (1967).
37. L. Salem und C. Rowland, Angew.Chem. 84, 86 (1972).
38. S. Proskow, H.E. Simmons und T.L. Cairns, J.Amer.Chem.Soc. 88, 5254 (1966).
39. R. Huisgen und G. Steiner, J.Amer.Chem.Soc. 95, 5054 (1973).
40. R. Huisgen und G. Steiner, J.Amer.Chem.Soc. 95, 5055 (1973).
41. G. Steiner und R. Huisgen, J.Amer.Chem.Soc. 95, 5056 (1973).
42. D.W. Wiley, unveröffentlichte Mitteilung an Prof. Huisgen 1962.
43. R. Huisgen und G. Steiner, Tetrahedron Lett. 3763 (1973).
44. R. Huisgen, R. Grashey und J. Sauer in "The Chemistry of Alkenes", Edit. S. Patai S. 739, Interscience Publ. 1964.
45. R. Huisgen, Angew.Chem. 75, 604, 742 (1963); Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 2, 564, 633 (1963).
46. R. Gompper, B. Wetzels und W. Elser, Tetrahedron Lett. 5519 (1968).
47. H. Hartmann, H. Kelm und G. Finck, Z.Phys.Chem. 44, 335 (1965).
48. G. Steiner und R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 3769 (1973).
49. F.K. Fleischmann und H. Kelm, Tetrahedron Lett. 3773 (1973).
50. R.E. Merrifield und W.D. Phillips, J.Amer.Chem.Soc. 80, 2778.

51. G. Briegleb in "Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe", Springer Verlag, Berlin 1961.
52. L.J. Andrews und R.M. Keefer in "Molecular Complexes in Organic Chemistry", Holden-Day, San Francisco 1964.
53. Übersicht über die Darstellung von Enoläthern: H. Meerwein in Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, Bd. 6/3 S. 97 (1965).
54. S.M. McElvain und D. Kunder, Org. Syntheses Coll.Vol. III, 506 (1955).
55. R.W. Hoffmann und H. Häuser, Tetrahedron 21, 890 (1965).
56. D.M. Jones und N.F. Wood, J.Chem.Soc. 5400 (1964).
57. A. Ledwith und H.J. Woods, J.Chem.Soc. B 753 (1966).
58. A.J. Kresge, H.L. Chen, Y. Chiang, E. Murrill, M.A. Payne und D.S. Sagatys, J.Amer.Chem.Soc. 93, 413 (1971).
59. P. Salomaa, A. Kankaaperä und M. Lajunen, Acta Chem. Scand. 20, 1790 (1966).
60. T. Okuyama, T. Fueno, N. Nakatsuji und J. Furukawa, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5826 (1967).
61. A.E. Ardis, S.J. Averill, H. Gilbert, E.F. Miller, R.F. Schmidt, F.D. Stewart und H.L. Trumbull, J.Amer.Chem.Soc. 72, 1305 (1950).
62. R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem.Ber. 100, 1802 (1967).
63. H. Mayr und R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 1349 (1975).
64. H. Weitkamp und F. Korte, Tetrahedron 22 Suppl. 7, 75 (1966).
65. H.K. Hall und P. Ykman, J.Amer.Chem.Soc. 97, 800 (1975).
66. I. Fleming und D.H. Williams, Tetrahedron 23, 2747 (1967).
67. Houben Weyl, Methoden der Org. Chemie Bd. 4/4 S. 9 (1971).
68. L. Lillien und R.A. Doughty, J.Amer.Chem.Soc. 89, 155 (1967).
69. K.B. Wiberg und D.E. Barth, J.Amer.Chem.Soc. 91, 5124 (1969).
70. A. Gamba und P. Mondelli, Tetrahedron Lett. 2133 (1971).

71. H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
72. C.W. Haigh, Ann.Rep. NMR-Spectroscopy, 4, 311 (1971).
73. J. Nagata, Y. Shiota, T. Nogami und H. Mikawa, Chem.Lett. 10, 1087 (1973); C.A. 80, 700001 (1974).
74. L.H. Klemm, W.C. Solomon und A.J. Kollik, J.Org.Chem. 27, 2777 (1962).
75. K. Alder und R. Schmitz-Josten, Liebigs Ann.Chem. 595, 1 (1955).
76. K. Alder und H. Niklas, Liebigs Ann.Chem. 585, 97 (1954).
77. W.J. Middleton, J.Org.Chem. 30, 1390 (1965).
78. J. Sauer, Habilitationsschrift, Universität München 1963.
79. J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem.Ber. 97, 3183 (1964).
80. F.R. Hammond, J.Amer.Chem.Soc. 77, 334 (1955).
81. M.J.S. Dewar und R.C. Dougherty, The FMO-theory of Organic Chemistry, Plenum Press, New York 1975.
82. E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
83. R.F. Hudson, Angew.Chem. 85, 63 (1973).
84. R. Sustmann, Tetrahedron Lett. 2721 (1971); Pure Appl.Chem. 40, 569 (1974).
85. J. Hine und N.W. Flachskam, J.Amer.Chem.Soc. 95, 1179 (1973).
86. Übersicht: H.M.R. Hoffmann, Angew.Chem. 81, 597 (1968).
87. A.M. Lautzenheiser und P.W. LeQuesne, Tetrahedron Lett. 207 (1969); A. Lautzenheiser, L.J. Andrews, R.C. Fort und P.W. LeQuesne, J.Org.Chem. 36, 83 (1971).
88. J.N. Shoolery, Technical Information Bulletin, Varian Associates, Palo Alto California, 1959.
89. L.M. Jackman, Application of Nuclear Magnetic Resonance in Organic Chemistry, Pergamon Press, 1959.
90. R.W. Hoffmann und W. Schäfer, Angew.Chem. 82, 700 (1970).

91. D.J. Curran und S. Siggia in "The Chemistry of the Cyano Group", Edit. Z. Rappoport, Interscience Publ. New York 1970, S. 194; dort weitere Literatur.
92. J.K. Williams, D.W. Wiley und B.C. McKusick, J.Amer.Chem. Soc. 84, 2216 (1962).
93. H. Suhr, Chem.Ber. 97, 3277 (1964).
94. B. Giese und R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 1889 (1967).
95. W.J. LeNoble und R. Mukhtar, J.Amer.Chem.Soc. 97, 5938 (1975).
96. I. Karle, J. Flippen, R. Huisgen und R. Schug, J.Amer.Chem. Soc. 97, 5285 (1975).
97. R. Huisgen und K. Herbig, Liebigs Ann.Chem. 688, 98 (1965).
98. O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann.Chem. 498, 16 (1932).
100. R. Huisgen und L.A. Feiler, Chem.Ber. 102, 3391, 3428 (1969); R. Huisgen, L.A. Feiler und P. Otto, Chem.Ber. 102, 3405, 3444 (1969); R. Huisgen, L.A. Feiler und G. Binsch, Chem.Ber. 102, 3460 (1969).
101. R. Huisgen, M. Morikawa, K. Herbig und E. Brunn, Chem.Ber. 100, 1094 (1967).
102. R. Huisgen, K. Herbig und M. Morikawa, Chem.Ber. 100, 1107 (1967).
104. L.J. Andrews und R.M. Keefer, J.Amer.Chem.Soc. 77, 6284 (1955).
105. D.W. Wiley, Du Pont de Nemours Co, Wilmington, Privatmitteilung an Prof. Huisgen.
106. K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, Liebigs Ann.Chem. 661, 1 (1963); C. Reichardt, "Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1969.
107. V.D. Kiselev und J.G. Miller, J.Amer.Chem.Soc. 97, 4036 (1975).
108. Nach einer allg. Diskussion von M.J.S. Dewar, E.A. Halevi und R. Huisgen erarbeitet. Privatmitteilung von Prof. R. Huisgen.

109. R. Hoffmann, A. Imanura und W.J. Hehre, J.Amer.Chem.Soc. 90, 1499 (1968).
110. R. Hoffmann, Accounts of Chem. Research, Vol 4, No 1, 1, (1971).
111. R. Gleiter, W.D. Stohrer und R. Hoffmann, Helv.Chim. Acta 55, 893 (1970).
112. R. Gleiter, Angew.Chem. 86, 770 (1974).
113. Privatmitteilung von Prof. R. Gleiter, Darmstadt an Prof. R. Huisgen (1975).
114. W. Bunge in Houben Weyl, Methoden der Org. Chemie, 4. Aufl. Bd I/II, S. 765, Stuttgart 1959.
115. K.C. Brannock, J.Org.Chem. 25, 258 (1960).
116. F. Hamer und R. Rathbone, J.Chem.Soc. (London) 597 (1945).
117. H. Böhme und H. Bentler, Chem.Ber. 89, 1468 (1956).
118. F. Effenberger, F. Fischer, G. Prossel und G. Kiefer, Chem.Ber. 104, 1987 (1971).
119. J.S. Newcomer und E.T. McBee, J.Amer.Chem.Soc. 71, 946 (1949).
120. H. Baganz, K. Fraefke und J. Rost, Chem.Ber. 96, 2657 (1963).
121. A. Märcker, Org. Reactions Bd. 14, 270 (1965).
122. Privatmitteilung von Prof. P.D. Bartlett an Prof. R. Huisgen (1974).
123. G. Wittig und D. Wittenberg, Liebigs Ann.Chem. 606, 1 (1957).
124. R. Gaudry, Org. Syntheses, Coll. Vol. III S. 436 (1955).
125. Polstorff, Meyer, Ber.Deut.Chem.Ges. 45, 1911 (1912).
126. A. Highson und J.F. Thorpe, J.Chem.Soc. 89, 1455 (1906).
127. O. Diels, H. Gärtner und R. Kaack, Ber.Deut.Chem.Ges. 55, 3439 (1922).
128. R.P. Linstead und M. Whalley, J.Chem.Soc. 4839 (1952).
129. R. Huisgen in Houben Weyl, Methoden der Org. Chemie, 4. Aufl., Bd III, S. 1.

Lebenslauf

Am 3. August 1944 wurde ich als zweiter Sohn des Angestellten Johann Schug in Eger geboren.

In Unterhaching bei München besuchte ich fünf Jahre Volksschule; 1955 trat ich in die Oberrealschule an der Frühlingstraße in München über, wo ich 1964 das Reifezeugnis erwarb.

Nach dem Wehrdienst begann ich im Wintersemester 1966/67 das Studium der Chemie an der Universität München und legte im Oktober 1968 die Diplomchemiker-Vorprüfung, im Februar 1971 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Seit April 1971 arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Huisgen an der vorliegenden Diplom- und Doktorarbeit. Von Juni 1972 bis August 1973 war ich wissenschaftliche Hilfskraft; seit September 1973 verwalte ich die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten.

